

**Die Beteiligung benachbarten Wasserstoffes
bei der Solvolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate**

Ernst-Albrecht Reinsch

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Beteiligung benachbarten Wasserstoffes bei der Solvolyse der Cycloalkylmethyl-tosylate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Ernst-Albrecht Reinsch

aus

Chemnitz

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. NOV. 1961

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meiner lieben Frau



Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität München in der Zeit vom Juni 1958 bis März 1961 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen,

danke ich aufrichtig für wertvolle Ratschläge und das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die mir erwiesene Förderung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
A. <u>Nachbargruppenbeteiligung bei Solvolysen</u>	1
1. Allgemeines	1
2. Der Sonderfall der Beteiligung von benachbartem Wasserstoff	5
a) Der kinetische Isotopie-Effekt	5
b) Beschleunigung von Solvolysen durch Nachbarwasserstoff	7
c) Das Kriterium des sterischen Verlaufes der Solvolyse	8
d) Andere Systeme	10
B. <u>Problemstellung</u>	12
II. <u>Die Darstellung der Tosylate</u>	14
A. <u>Cycloalkylmethyl-tosylate</u>	14
B. <u>1'-d-Cycloalkylmethyl-tosylate</u>	16
III. <u>Die Kinetiken der Formolyse von Cycloalkylmethyl-tosylaten</u>	18
A. <u>Methode</u>	18
B. <u>Messergebnisse der Formolysen</u>	18
C. <u>Diskussion der Messergebnisse</u>	22
1. Die Abhängigkeit der Formolyse-Geschwindigkeit von der Ringgrösse	22
2. Der kinetische Isotopie-Effekt und seine Abhängigkeit von der Ringgrösse	25
IV. <u>Die Produkte der Formolyse von Cyclohexylmethyl-tosylat</u>	29
A. <u>Analysen-Methoden</u>	29
B. <u>Qualitative Ergebnisse</u>	30
1. Konstitutionsermittlung von Produkt A	30
2. Konstitutionsermittlung von Produkt B	31
3. 1-Methyl-cyclohexen unter Formolyse-Bedingungen	31
C. <u>Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme</u>	31
D. <u>Diskussion der Produktbildung</u>	32
1. Die Isomerisierung von 1-Methyl-cyclohexanol	32
2. Das Verhältnis von Abkömmlingen des primären und tertiären Carbonium-Ions	38

V. <u>Zur Frage des verbrückten Kations</u>	44
---	----

Experimenteller Teil

I. <u>Die Darstellung der Tosylate</u>	46
1. Cyclohexylmethyl-tosylat	46
2. Cycloheptylmethyl-tosylat	46
3. Cyclooctylmethyl-tosylat	47
4. Cyclodecylmethyl-tosylat	48
5. Cyclopentadecylmethyl-tosylat	51
6. Vergleichssubstanzen	53
7. 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat	54
8. 1'-d-Cyclooctylmethyl-tosylat	55
II. <u>Die Messung der Formolyse-Geschwindigkeiten</u> <u>der Cycloalkylmethyl-tosylate</u>	57
A. Titration von p-Toluolsulfonsäure in Eisessig	57
B. Die Durchführung der Kinetik	58
C. Die Auswertung der Messergebnisse	59
1. Berechnung der RG-Konstanten	59
2. Berechnung der Aktivierungsparameter	59
3. Die Berechnung der k-Werte von deuterierten Tosylaten	60
D. Messergebnisse	64
III. <u>Die Analyse der Formolysen-Produkte</u>	67
A. Arbeitsvorschrift und Resultate	67
B. Konstitutionsermittlung der Produkte A u. B	70
1. Reindarstellung von A	70
2. Oxydation von A	70
3. Konfigurationsbestimmung	70
4. Konstitutionsermittlung von Produkt B	73
5. Darstellung von cis-3-Methyl-cyclohexanol	73
C. Verhalten von 1-Methyl-cyclohexen unter Formolyse-Bedingungen	74
D. Zur Formolyse von 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat	74
E. Quantitative Ergebnisse	74

	Seite
1. Eich-Chromatogramme	74
2. Auswertung der Chromatogramme	77
Literaturverzeichnis	81
Zusammenfassung	83

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

A. Nachbargruppenbeteiligung bei Solvolysen

1. Allgemeines

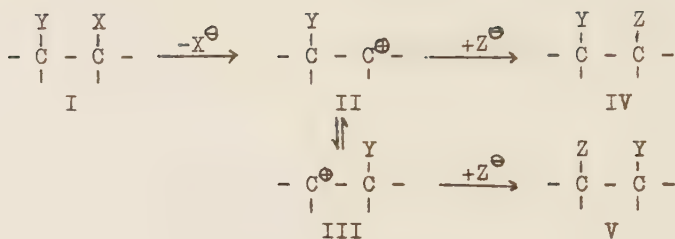
Mit dem Begriff "Nachbargruppenbeteiligung bei Solvolysen" werden Umlagerungen sowie Erscheinungen im kinetischen und sterischen Verlauf von Solvolysen zusammengefasst, die sich damit erklären lassen, dass eine am C_β -Atom ständige Gruppe (Nachbargruppe) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Bindungsbeziehung zum Solvolysen-Zentrum (C_α -Atom) aufnimmt.

Dieser Eingriff ist auf zweierlei Weise denkbar. Da bei Solvolysen mit Nachbargruppenbeteiligung häufig Umlagerung eintritt, soll diesen beiden Mechanismen der klassische mit Umlagerung des zunächst entstandenen Carbonium-Ions II gegenübergestellt werden.

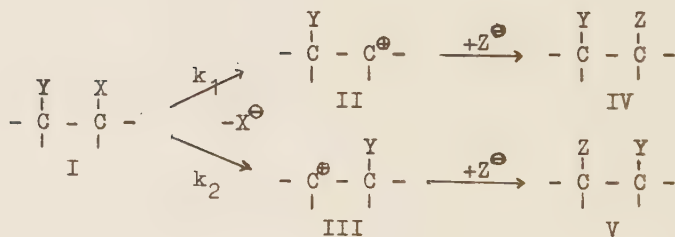
1) Beim klassischen Mechanismus ist die Energieschwelle zwischen dem Carbonium-Ion II, das durch Austritt von X^- als Zwischenstufe entsteht, und dem durch Wanderung von Y entstandenen Carbonium-Ion III so klein, dass die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen II und III und die Weiterreaktion von II zum Endzustand IV in vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgen (Reaktions-Schema 1). Das zugehörige Energie-Profil ist in Abb. 1 wiedergegeben.

2) Die Energieschwelle zwischen dem Ausgangszustand I und dem umgelagerten Carbonium-Ion III kann so klein sein, dass die direkte Ausbildung von III in Konkurrenz zur Ausbildung des Carbonium-Ions II tritt. (Dies kann z. B. möglich sein, wenn III gegenüber II thermodynamisch stark begünstigt ist.) Dann erfolgen Wanderung der Nachbargruppe Y und Austritt von X^- gleichzeitig; es liegt eine Hilfeleistung der Nachbargruppe Y beim RG-bestimmenden Schritt der Solvolyse vor (Reaktions-Schema 2). Abb. 2 zeigt das zugehörige Energieprofil.

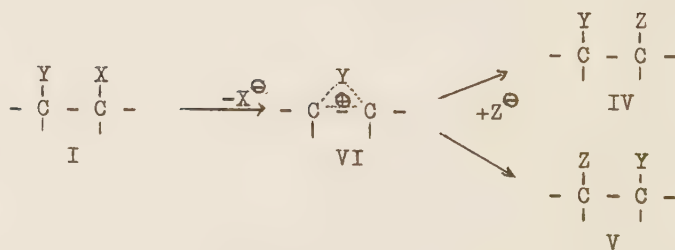
3) In beiden Fällen liegt zwischen den Carbonium-Ionen II und III eine Energieschwelle. Ist der Zustand zwischen II und III jedoch energieärmer als II und III selbst, so verlieren II und III den Charakter einer Zwischenstufe und als solche tritt ein verbrücktes Ion VI mit den Grenzformeln VI a-c auf (Reaktions-Schema 3).



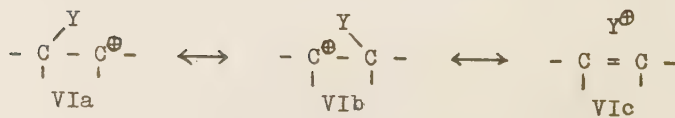
Reaktions-Schema 1



Reaktions-Schema 2



Reaktions-Schema 3



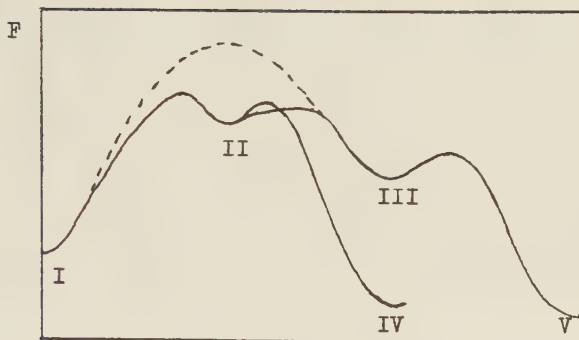


Abb. 1. Energieprofil zu Reaktions-Schema 1

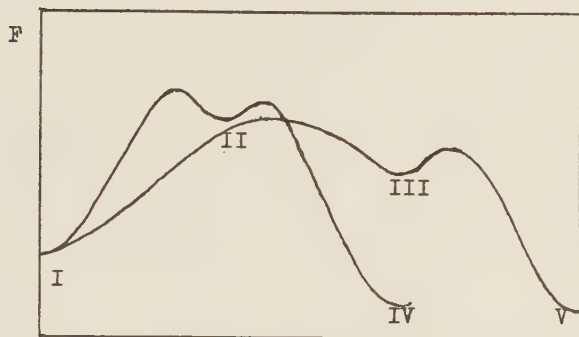


Abb. 2. Energieprofil zu Reaktions-Schema 2

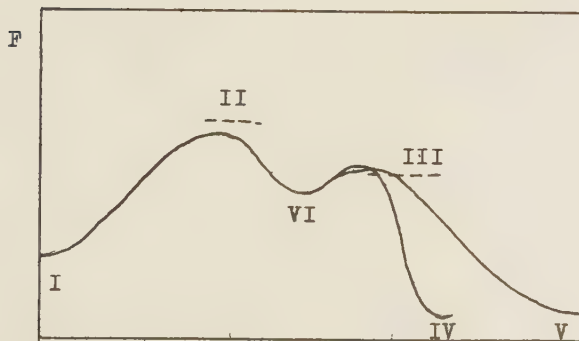


Abb. 3. Energieprofil zu Reaktions-Schema 3

Das Energieprofil in Abb. 3 erläutert die zugehörigen Energieverhältnisse.

Dieser letztere Mechanismus lässt keinen der beiden ersten Mechanismen, die über offene Carbonium-Ionen verlaufen, als konkurrierenden Reaktionsweg zu. Wenn nämlich eine verbrückte Zwischenstufe VI wirklich energieärmer als die offenen Carbonium-Ionen II u. III ist, besteht für den Ausgangszustand kein Anlass mehr, diese überhaupt auszubilden. Verbrücktes Ion und offenes Ion besitzen zwar verschiedenen geometrischen Bau, jedoch ist der Unterschied so gering, dass nur der energieärmere Zustand den Charakter einer Zwischenstufe besitzen dürfte.

Durchaus denkbar als konkurrierender Mechanismus ist dagegen eine Reaktion auf dem Band zwischen S_{N1} - und S_{N2} -Reaktion, also eine Reaktion mit Lösungsmittel-Participation.

Zur Erläuterung der drei Mechanismen seien einige Beispiele angeführt.

a) Solvolysen mit innermolekularer Hilfeleistung der Nachbargruppe Y verlaufen, wie die Energieprofile 2 und 3 zeigen, schneller als solche über das Carbonium-Ion II allein. Durch Vergleich kann man dann den Umfang der Reaktionshilfe durch die Nachbargruppe ermitteln. In Tab. 1 sind Reaktionsgeschwindigkeiten für eine Reihe von Cyclohexyl-Derivaten zusammengestellt.

Als Vergleich dient hier die Reaktionsgeschwindigkeit von cis-2-Acetoxy-cyclohexyl-tosylat, wo eine Hilfe durch die benachbarte Acetoxy-Gruppe aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Man nimmt dann an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von cis-2-Acetoxy-cyclohexyl-tosylat gleich der der trans-Verbindungen ohne Nachbargruppenhilfe ist, - eine Annahme, die natürlich nur näherungsweise richtig ist. Der Fehler spielt bei den grossen Beschleunigungen, die Tab. 1 zeigt, jedoch nur eine geringe Rolle. Eine Reaktionshilfe durch Nachbargruppen für die drei ersten Verbindungen der Tabelle ist aus dem sterischen Ablauf der Solvolyse erschlossen worden; die Beschleunigung allein bietet nur einen Anhaltspunkt für Nachbargruppenbeteiligung.

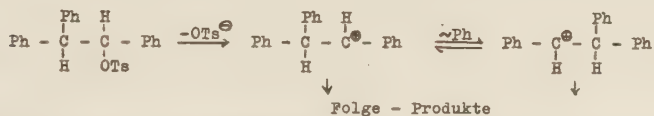
Ob eine verbrückte Zwischenstufe ausgebildet wird oder ob das umgelagerte Carbonium-Ion direkt entsteht, lässt sich aus kinetischen Daten allein nicht entscheiden.

b) Dagegen haben C. J. COLLINS u. W. A. BRONNER ¹ durch Markierung am 1,2,2-Triphenyläthyl-System nachgewiesen, dass die Phenyl-Wanderung bei der Solvolyse durch Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen beiden klassischen Carbonium-Ionen erfolgt. Beide Ionen sind Benzyl-Kationen, die offenbar

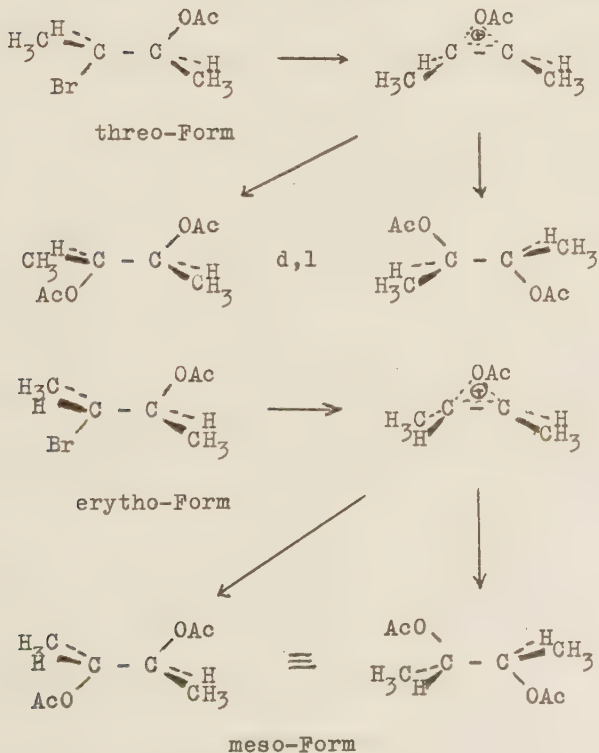
Tabelle 1

Acetolyse-Geschwindigkeiten einer Reihe von Cyclohexylderivaten.
75° C

p-Brom-benzolsulfonat	k_1 (sec ⁻¹)	$k_{rel.}$	Nachbargruppen- beteiligung
trans-2-Acetoxy-cyclohexyl-	2.97×10^{-5}	630	sterisch nachgewiesen
trans-2-Brom-cyclohexyl-	1.25×10^{-5}	266	" "
trans-2-Methoxy-cyclohexyl-	0.704×10^{-5}	150	" "
trans-2-Chlor-cyclohexyl-	5.64×10^{-8}	1.2	
cis-2-Acetoxy-cyclohexyl-	4.7×10^{-8}	=1	sterisch unmöglich



Reaktions-Schema 4



Reaktions-Schema 5

langlebig genug sind, um sich vor der irreversiblen Reaktion zum Endprodukt wenigstens teilweise miteinander ins Gleichgewicht zu setzen; Versuche mit optisch aktivem Material ergaben weitgehende Razemisierung (Reaktions-Schema 4)

c) S. WINSTEIN u. R. E. BUCKLES ² haben gezeigt, dass die Reaktion von threo-2-Acetoxy-3-brom-butan mit Silberacetat zu d,l-2,3-Diacetoxy-butan, die der erythro-Form zur meso-Form führt. (Reaktions-Schema 5).

Entsprechend verläuft die Reaktion von 2,3-Dibrom-butan ². Diese Resultate sind mit den Mechanismen 1) und 2) nicht zu erklären, denn wenn die klassischen Carbonium-Ionen auftreten, könnte die Reaktion nicht in so hohem Masse stereospezifisch sein. Andererseits steht der sterische Verlauf in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Auftreten einer verbrückten Zwischenstufe.

Ähnliche Ergebnisse hat D. J. CRAM am 2-Phenyl-butyl-(3)-System erhalten ³.

Einen Überblick über diese Phänomene gibt A. STREITWIESER ⁴.

2. Der Sonderfall der Beteiligung von benachbartem Wasserstoff

Während die Beteiligung von stark nucleophilen Gruppen wie -Br oder -OCH₃, aus der Literatur eindeutig hervorgeht, ist über die Beteiligung von Wasserstoff als Nachbargruppe bei Solvolysen weit weniger bekannt. Da ein an ein Kohlenstoffatom gebundener Wasserstoff nur noch sehr schwach nucleophil ist, ist zu erwarten, dass nur wenige, besonders günstige Systeme eine Wasserstoff-participation zeigen werden. Systeme mit primärem oder sekundärem C α -Atom und tertiärem C β -Atom zeigen eine deutliche Neigung zur H-Wanderung bei Solvolysen im schwach nucleophilen Lösungsmittel. So erhielt E. LINNEMANN ⁶ aus Isobutyljodid mit Silberoxid neben Olefin ausschliesslich t-Butanol, S. WINSTEIN u. J. TAKAHASHI ⁷ isolierten bei der Acetolyse von 2-Methyl-butyl-(3)-tosylat tertiären und sekundären Alkohol im Verhältnis 9 : 1; D. J. CRAM u. J. TADANIER ⁸ erhielten bei der Acetolyse von 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-tosylat tertiären und sekundären Alkohol im Verhältnis von mindestens 20 : 1. Dagegen zeigen Verbindungen mit sekundärem C α - und C β -Atom nur noch eine geringe Umlagerungstendenz. J. D. ROBERTS et al. ⁹ erhielten beispielsweise bei der Solvolyse von radioaktiv markiertem 2-Butyl-tosylat nur etwa 9% Umlagerung.

a) Der kinetsiche Isotopie-Effekt

Die mesomeren Grenzformeln VIIa-c zeigen, dass bei Wasserstoff-verbrückten Ionen die CH-Bindung teilweise gelöst ist. Dabei ist es an sich gleichgültig,

ob es sich bei VII um einen Übergangszustand oder um eine Zwischenstufe handelt. Es ergibt sich nun ein sehr einfaches Kriterium für die Beteiligung benachbarten Wasserstoffs am Ionisationsakt, nämlich der kinetische Isotopie-Effekt. Er macht allerdings keine Aussage darüber, ob der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu einer verbrückten Zwischenstufe führt oder nicht.

Messungen von D. J. CRAM u. J. TADANIER⁸ am 2-Cyclohexyl-(3)-butyl-System ergaben Werte zwischen 1,55 und 2,10 je nach Lösungsmittel und Konfiguration des Ausgangsproduktes. Das 2-Methyl-butyl-(3)-System zeigt Werte um 2,25 je nach Bedingungen⁷. Alle diese Beträge liegen weit ausserhalb bekannter sekundärer Isotopie-Effekte und stellen einen Beweis für das Eingreifen des Wasserstoff-Atoms in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

b) Beschleunigung von Solvolysen durch Nachbar-Wasserstoff

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Wasserstoff dagegen ist gering. In Tab. 2 sind Solvolyse-Geschwindigkeiten verschiedener 2-Alkyl-butyl-(3)-tosylate zusammengestellt.

Danach erhöht β -Methyl-Substitution am Butyl-2-tosylat die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 3. Dass das Butyl-2-System eine H-Beteiligung höchstens in geringem Ausmass zeigt, ist bereits erwähnt worden. Darf man die Beschleunigung um den Faktor drei nun einer erhöhten H-Beteiligung zuschreiben?

Eine β -Methyl-Gruppe zeigt nämlich neben der Begünstigung der Beteiligung des β -Wasserstoffs am RG-bestimmenden Schritt gewiss noch die bekannten Effekte induktiver und sterischer Art.

Diese lassen sich durch Vergleich der Solvolyse-Geschwindigkeiten von 4-t-Butyl-cyclohexyl-tosylat VIII und 2-Methyl-cyclohexyl-tosylat IX roh abschätzen⁷. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich wie 3 : 1. In beiden Fällen ist eine Nachbargruppenhilfe durch Wasserstoff aus sterischen Gründen ausgeschlossen.

Danach setzt β -Methyl-Substitution die Solvolyse-Geschwindigkeit (etwa um den Faktor 3) herab. Tab. 2 zeigt jedoch eine Beschleunigung um den Faktor 3. Berücksichtigt man beide Daten, so ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit beim 2-Methyl-butyl-3-tosylat durch Nachbargruppenhilfe seitens des Wasserstoffs höchstens um den Faktor 10 beschleunigt wird.

Der erwartete Effekt ist also vorhanden, wenn auch in geringem Ausmass. Auch diese Daten gestatten keine Aussage, ob eine verbrückte Zwischenstufe durchlaufen wird oder nicht. Doch kann man schliessen, dass sie, falls sie

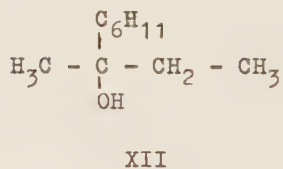
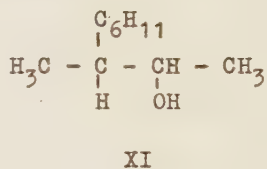
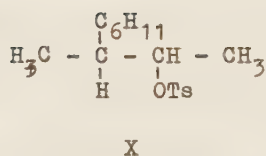
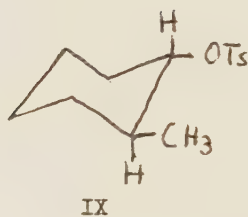
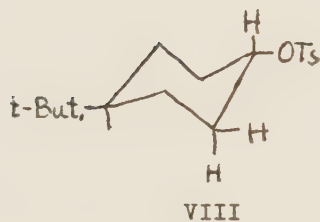
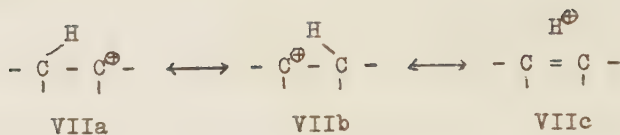


Tabelle 2

Solvolyse-Geschwindigkeiten von 2-Alkyl-butyl-(3)-tosylaten

Solvens	R =	H	CH ₃	C ₆ H ₁₁ (threo)	(erytho)
Essigsäure 50°	≅ 1	3	6	14	
Ameisensäure 25°	≅ 1	6	12	31	

existiert, nur schwach gegenüber dem offenen 2-Methyl-butyl-(3)-Kation stabilisiert ist.

Es sei nicht verschwiegen, dass der Interpretation der RG-Daten nicht die gewünschte Eindeutigkeit zukommt. H. C. BROWN führt solche kinetischen Effekte wie die der Tab. 2 auf sterische Faktoren zurück.

c) Das Kriterium des sterischen Verlaufes der Solvolyse

D. J. CRAM u. J. TADANIER ⁸ haben auch den sterischen Verlauf der Solvolyse von optisch aktivem 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-tosylat X untersucht. Sie erhielten dabei nicht näher untersuchte Olefine, nicht umgelagerten Alkohol mit überwiegender Inversion an C α XI und als Umlagerungsprodukt das 2-Cyclohexyl-butanol-(2) XII mit bevorzugter Erhaltung der Konfiguration am C β -Atom. Die Ausbeuten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Im Falle der Acetolyse beträgt die Gesamtausbeute an XII 12-13%; und nur ein Drittel davon ist optisch rein. Im ganzen ist also nur bei 4% des Reaktionsproduktes ein stereospezifischer Verlauf nachgewiesen worden. Diese Menge erscheint zunächst zu gering, um Schlüsse über den Reaktionsmechanismus zu ziehen.

Es gibt jedoch keinen Grund anzunehmen, dass die Bildung von Olefin einerseits und von umgelagertem Alkohol andererseits über verschiedene Zwischenstufen vor sich geht; etwa, dass das Olefin über die klassischen (offenen) Carbonium-Ionen, der Alkohol aber über eine verbrückte Zwischenstufe entsteht. Nimmt man aber für beide Reaktionsprodukte die gleichen Zwischenstufen an, so kann man sich zunächst auf den Mechanismus der Alkohol-Bildung beschränken und die Ergebnisse sodann verallgemeinern.

Die Autoren erklären die Tatsache der Konfigurationserhaltung am C β -Atom damit, dass aus dem Ausgangszustand X zunächst eine H-verbrückte Zwischenstufe XIII entsteht, welches eine Wasserstoffbrücke zu einem Solvens-Molekül ausbildet. In einem weiteren Schritt erfolgt cis-Öffnung des Dreiringes unter Ausbildung des Endproduktes XII.

Aber auch ein Mechanismus über das klassische Carbonium-Ion muss nicht unbedingt zu Racemisierung führen. C. J. COLLINS, W. A. BRONNER u. C. T. LESTER ¹⁰ haben für die Solvolyse von 1, 2, 2-Triphenyl-äthyl-tosylat ein Gleichgewicht zwischen den klassischen Ionen nachgewiesen und mit optisch aktivem Material dann doch eine teilweise Erhaltung der Konfiguration festgestellt.

Tabelle 3

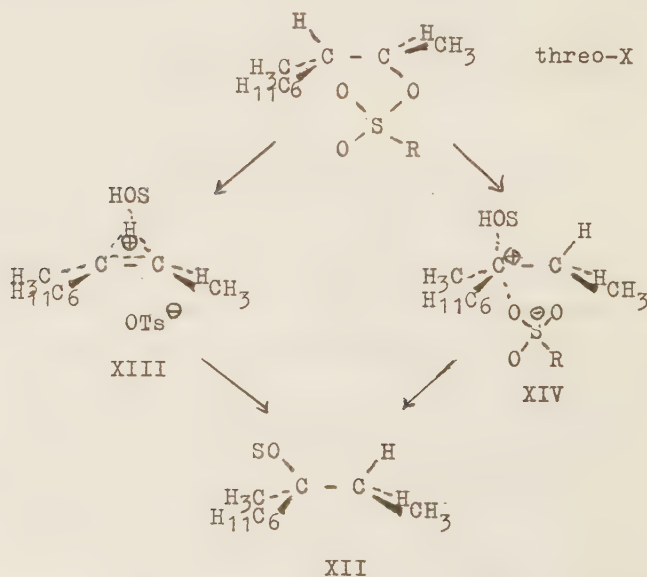
Solvolysen-Produkte von 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-tosylat
(Zahlenangaben in Mol-%) (8)

Bedingungen ^{x)}	Olefin	XI	XII (Umlagerung)	opt.reines XII ^{xx)}
Formolyse	ausschließl.	--	--	
Acetolyse, threo-X	54	< 1	12	35
" , erythro-X	61	< 1	13	30
Hydrolyse, threo-X	45	4.5	23	59
" ⁺), erythro-X	53	1.6	20	44

^{x)} Zusatz von 1 Mol Base

^{xx)} 4 Erhaltung an C_β, Rest Razemisierung

⁺) in Dioxan/Wasser



Diesen Befund erklären sie damit, dass erstens die Phenyl-Gruppe nach ihrer Wanderung mit dem o-Wasserstoff eine Seite des Carbonium-Ions abschirmt und dass zweitens die Rotationsgeschwindigkeit um die C_{α} - C_{β} -Achse geringer ist als die Wanderungsgeschwindigkeit der Phenyl-Gruppe.

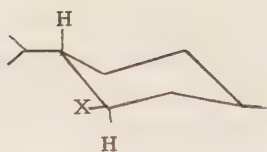
Ein ähnlicher Abschirmeffekt ist beim 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-System nicht möglich. Dagegen ist denkbar, dass der Ausgangszustand X unter H-Wanderung in ein Ionenpaar XIV übergeht, bei welchem die OTs^- -Gruppe infolge eines Abschirm-Effektes die Inversion am C_{β} -Atom verhindert.

Es ist sehr schwierig, mit dem vorliegenden Material zwischen den beiden Mechanismen zu unterscheiden. So lässt sich beispielsweise dem Argument CRAMs, dass die Reaktion bei zunehmender Nucleophilität des Lösungsmittels stereospezifischer verläuft, weil die Wasserstoff-Brücke zwischen Solvens und verbrücktem Kation stärker ist, entgegenhalten, dass die Weiterreaktion des Ionen-Paares im nucleophileren Lösungsmittel schneller erfolgen wird und somit auch der Abschirmeffekt der OTs^- -Gruppe zunimmt.

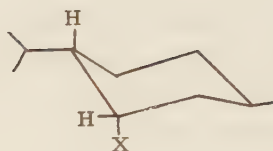
Als Argument für die direkte Ausbildung des tertiären Carbonium-Ions und gegen eine verbrückte Zwischenstufe liesse sich noch anführen, dass Wasserstoff-Wanderung in grösserem Umfange nur bei einem benachbarten tertiären Kohlenstoff-Atom eintritt. Die Reaktion scheint ihre Triebkraft von der Stabilität des tertiären Carbonium-Ions zu erhalten. Eine verbrückte Zwischenstufe müsste entweder noch stabiler sein als das tertiäre Ion oder durch eine genügend hohe Energieschwelle von ihm getrennt. Letzteres erscheint unwahrscheinlich, wenn man die Ähnlichkeit der Geometrie beider Carbonium-Ionen erwägt. Trotzdem kann eine verbrückte Zwischenstufe nicht definitiv ausgeschlossen werden.

d) Andere Systeme

Es sei noch darauf hingewiesen, dass Systeme mit deutlicheren kinetischen Effekten existieren. S. WINSTEIN u. Mitarb.¹¹ haben die Acetolyse des Menthyl- XV und Neomenthyl-tosylates XVI verglichen, wobei das Neomenthyl-tosylat ca. 170mal so schnell reagiert. Berücksichtigt man, dass Verbindungen mit axialer OTs^- -Gruppe aus sterischen Gründen etwa dreimal so schnell solvolysieren¹², so verbleibt immer noch eine Beschleunigung um den Faktor 50 für Wasserstoff-Beteiligung.



XV



XVI

Der Grund für die grössere Beschleunigung im Vergleich zum 2-Methyl-butyl-(3)-System liegt offenbar darin, dass eine innere Rotation nicht möglich ist und der Wasserstoff im Falle des Neomenthyl-Systems bereits in der für den Eingriff günstigen Konformation fixiert ist. Bei Molekülen, die infolge innerer Rotation drei Konformationen ausbilden können, braucht die für Wasserstoffbeteiligung notwendige Konformation durchaus nicht die energieärmste zu sein. Die Folge hiervon ist eine grössere Aktivierungsschwelle.

Auch im vorliegenden Fall ist die Abschätzung der sterischen Faktoren nicht frei von Willkür. Darf man den am Cyclohexan-Skelett abgeleiteten Faktor 3 für die Acetolysen-Geschwindigkeit von axialem und äquatorialem Tosylat auf die Methylreihe übertragen? Muss man nicht bei XV eine erhöhte sterische Behinderung der Solvatation erwarten?

B. Problemstellung

Falls das $C\beta$ -Atom Glied eines Kohlenstoffringes ist, sollte der Umfang der Wasserstoff-Beteiligung von der Ringgrösse abhängen. Es ist nämlich bekannt, dass im Gebiet der mittleren Ringe - d.h. Kohlenstoffringe mit sieben bis zwölf Ringgliedern - die PITZER-Spannung und die Pressung der VAN-DER-WAALS-Radien der H-Atome die Liganden des Ringes aus dem Ringgebiet herauszudrücken sucht. Betrachtet man das bei der Solvolyse von Verbindungen des Typs XVII entstehende H-verbrückte Kation XVIII, so sieht man, dass sich das Wasserstoffatom weiter aus der Spannungszone des Ringes entfernt hat. Dabei ist es zunächst gleichgültig, ob XVIII einen Übergangszustand oder eine Zwischenstufe darstellt.

Aus diesem Grunde sollte die Solvolysen-Geschwindigkeit von Verbindungen des Typs XVII in schwach nucleophilen Lösungsmitteln im Gebiet der mittleren Ringe ein Maximum aufweisen. Den ersten Hinweis dafür lieferten Daten G. SEIDLs¹³ im Rahmen seiner Arbeiten über Solvolysen-Probleme in der Reihe der 1,2-Benzo-cyclene. Er hat die Formolysen-Geschwindigkeit von

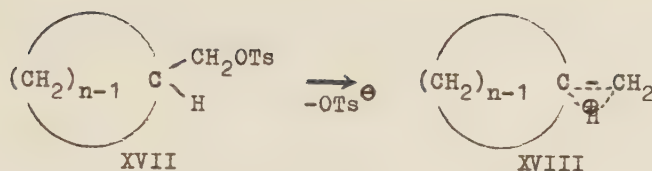


Tabelle 4

Formolysen-Geschwindigkeit bei 65° (13) ^{x)}

Substanz	k ₁ (sec ⁻¹)
Cyclohexylmethyl-tosylat	0.758 x 10 ⁻⁵
Cyclooctylmethyl-tosylat	8.33 x 10 ⁻⁵

Tabelle 5

Formolyse-Produkte bei 70° (13)
(Zahlenangaben in Mol-%)

Substanz	Moläquiv. NaOAc	primärer Alkohol	tertiärer Alkohol ⁺)	Ringer- weiterung
Cyclohexylmethyl- tosylat ^{xx)}	1	18	41	< 5
	5	25	39	< 5
Cyclooctylmethyl- tosylat	1	34	37	11
	5	40	39	11

^{x)} Eigene Messungen ergaben etwas andere Werte, die jedoch keine Aenderung der Interpretation nötig machten.

^{xx)} Laufzeit mit 76-proz. Umsatz. Das Cycloalkylmethanol entstammt z.T. nicht umgesetztem Tosylat.

⁺) 1-Methyl-cycloalken wurde mit eingerechnet.

Cyclohexylmethyl- und Cyclooctylmethyl-tosylat gemessen und eine Analyse der Reaktionsprodukte durchgeführt. Seine Ergebnisse sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

Diese Ergebnisse sollten durch Messungen von Formolysen-Geschwindigkeit und Aktivierungsenergie über ein grösseres Ringgebiet ergänzt werden. Wichtig war ferner der Betrag des kinetischen Isotopie-Effektes und seine Abhängigkeit von der Ringgrösse, wenn man das Wasserstoffatom der Verzweigungsstelle in XVII durch Deuterium ersetzt. Ausserdem sollte eine exaktere Analyse der Reaktionsprodukte vorgenommen werden.

II. DIE DARSTELLUNG DER TOSYLATE

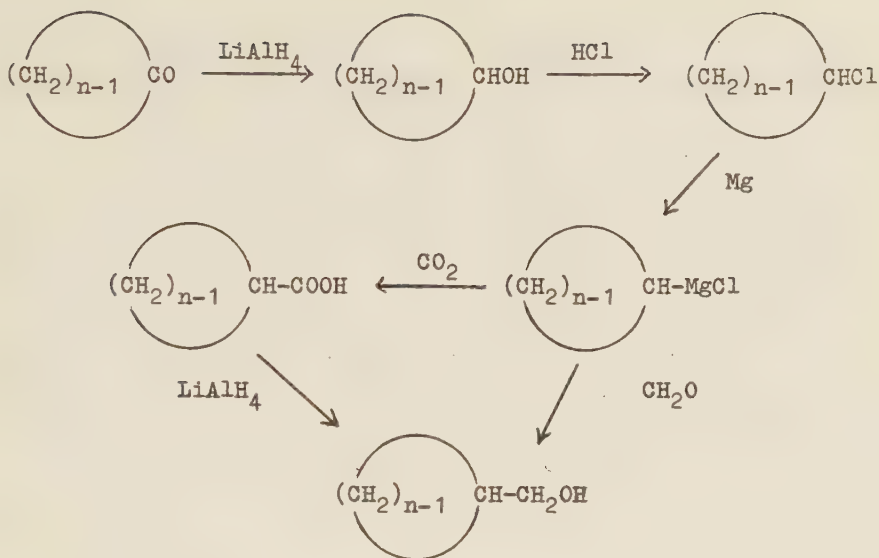
A. Cycloalkylmethyl-tosylate

Cycloalkylmethanole XIX lassen sich aus den Cycloalkanolen darstellen, indem man diese in die Halogenide, die Halogenide in die Grignard-Verbindungen überführt und nun entweder mit Formaldehyd die Cycloalkylmethanole darstellt oder mit Kohlendioxyd carboxyliert und die entstandenen Cycloalkancarbonsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. (Reaktions-Schema 6)

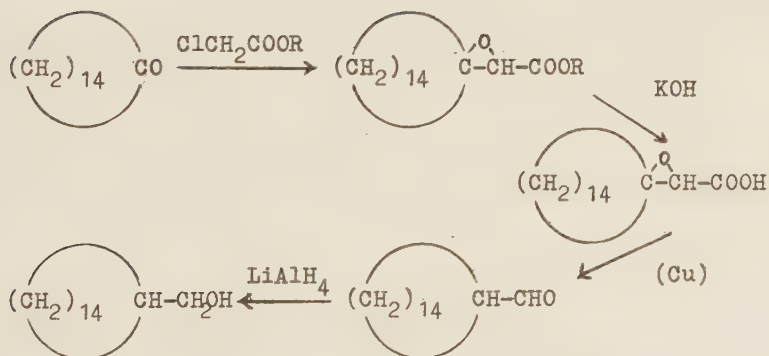
Bereits bekannt waren Cyclohexylmethanol, Cycloheptylmethanol und Cyclooctylmethanol. Neu wurde Cyclodecylmethanol und Cyclopentadecylmethanol dargestellt.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Cyclanone wurden nach bekannten Verfahren bereitet, mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und die entstandenen Alkohole durch Kochen mit konz. Salzsäure in die Chloride übergeführt; die Ausbeuten nehmen vom Sechs- zum Zehnring hin ab. Grund dafür ist offenbar die stärker ausgeprägte Tendenz der Halogenide im Gebiet der mittleren Ringe, durch Chlorwasserstoff-Abspaltung in Olefine überzugehen, wobei die konformative Spannung vermindert wird.

Im gleichen Sinn nimmt die Ausbeute bei den Grignard-Reaktionen ab, sei es durch verminderte Tendenz zur Bildung der Grignard-Verbindungen oder durch Zunahme von Nebenreaktionen. Dies haben schon L. RUZICKA, P. BARMAN u. V. PRELOG bei der Carboxylierung festgestellt ¹⁴. Übrigens erwies sich der Weg über die Carbonsäure der direkten Darstellung der Alkohole mittels Formaldehyd überlegen, da die letztere Methode stark verunreinigte



Reaktions-Schema 6



Reaktions-Schema 7

Produkte liefert; die Reinigung der Carbonsäure lässt sich leichter bewerkstelligen. Die Tosylate wurden durch Umsetzen der Alkohole mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin in bekannter Weise dargestellt.

Der oben skizzierte Weg erwies sich als ungangbar im Falle des Fünfzehnrings. Cyclopentadecylchlorid ist so instabil, dass es bereits beim Stehen im verschlossenen Gefäß langsam Chlorwasserstoff abspaltet. Ein Carboxylierungsversuch lieferte überhaupt keine Carbonsäure mehr. G. SEIDL¹³ hat zur Angliederung der Aldehydgruppe in einigen Fällen die Glycidester-Synthese (DARZENS-Reaktion) mit Erfolg verwendet. Hier wie dort versagte Kaliumäthylat als Kondensationsmittel, während Kalium-t-butylat befriedigende Ausbeuten lieferte. Der Reaktionsweg ist im Reaktions-Schema 7 dargestellt. Cyclopentadecylmethanol wurde über das 3, 5-Dinitrobenzoat gereinigt.

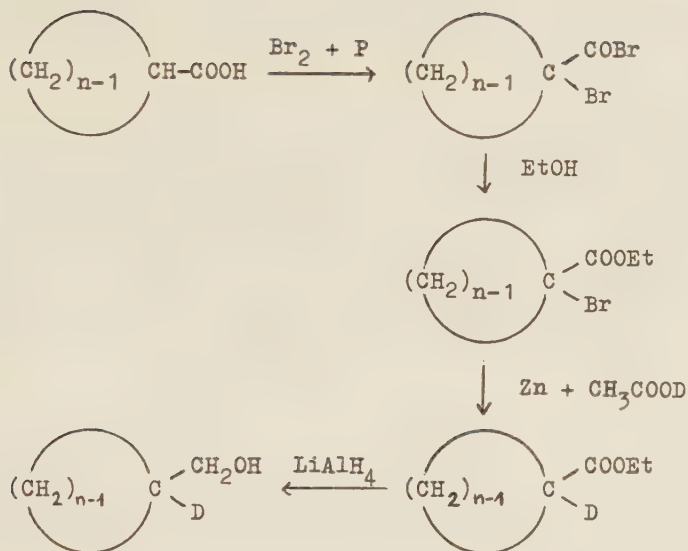
B. 1'-d-Cycloalkylmethyl-tosylate

Die Einführung von Deuterium am tertiären Kohlenstoffatom der Cycloalkylmethanole gelingt am einfachsten über die Cycloalkancarbonsäuren, in denen das betreffende Wasserstoffatom acidifiziert ist.

W. E. VAN HEYNINGEN, D. RITTENBERG u. R. SCHWENHEIMER¹⁵ untersuchten den H/D-Austausch an Palmitinsäure mit 90proz. Schwefelsäure und erhielten nur Austausch α -ständigen Wasserstoffes, jedoch unvollständig. L. D. C. BOK u. K. H. GEIB¹⁶ haben den H/D-Austausch an Essigsäure mit schwerem Wasser in Abhängigkeit vom p_H -Wert untersucht. Der Austausch verlief im alkalischen Bereich am schnellsten und erreichte nach 3stdg. Kochen etwa 50%. Eigene Versuche mit Cyclohexancarbonsäure lieferten allerdings auch nach längeren Reaktionszeiten nur etwa 35% Austausch.

M. E. ISABELLE u. L. C. LEITCH¹⁷ haben α -d-Dodecansäure dargestellt, indem sie Dodecansäure in α -Bromdodecansäure überführten und letztere mit Zinkstaub und Deutero-essigsäure reduzierten. Die analoge Methode führte auch im vorliegenden Falle zum Erfolg.

Die Cycloalkancarbonsäure wurde bromiert, das entstandene α -Brom-carbonsäurebromid in den α -Brom-carbonsäureester übergeführt und dieser mit Zinkstaub und Deutero-essigsäure reduziert. Die entstandenen Ester liessen sich leicht mit Lithiumaluminiumhydrid reduzieren. Die Überführung in die Tosylate erfolgte nach der üblichen Methode (Reaktions-Schema 8).



Reaktions-Schema 8

III. DIE KINETIK DER FORMOLYSE VON CYCLOALKYLMETHYL-TOSYLATEN

A. Methode

Alle Formolysen wurden ohne Zusatz von Base vermessen. Als Solvens diente reine Ameisensäure (MERCK) mit der Dichte $d_{\text{kor.}}^{20} = 1.2176$; die Dichte entspricht einem Gehalt von 97.5%. Der Reaktionsablauf wurde durch Titration der bei der Reaktion freigesetzten p-Toluolsulfonsäure verfolgt. Da ein geeigneter Indikator nicht gefunden werden konnte, wurde potentiometrisch titriert. Der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden jeweils Konzentrationsmessungen zugrundegelegt. Abb. 4 zeigt ein Beispiel.

B. Messergebnisse der Formolysen

Die Messergebnisse der Formolysen sind in Tab. 6-8 zusammengestellt. Zum Vergleich wurde der k-Wert für die entsprechende offenkettige Verbindung - Isobutyl-tosylat - hinzugefügt ¹⁸.

Die Formolysen-Geschwindigkeit des Sechsringes ist etwa gleich der der entsprechenden offenkettigen Verbindung. Der Siebenring zeigt bereits einen Anstieg, beim Acht- und Zehnring, dem Zentrum des Gebietes der mittleren Ringe, ist ein deutliches Maximum erreicht, während die Reaktionsgeschwindigkeit des Fünfzehnrings wieder um den Faktor 3 tiefer liegt. Die Aktivierungsenergie erreicht beim Achtring ein flaches Minimum.

Der kinetische Isotopie-Effekt beim Cyclooctylmethyl-tosylat ist merklich kleiner als beim Cyclohexylmethyl-Derivat.

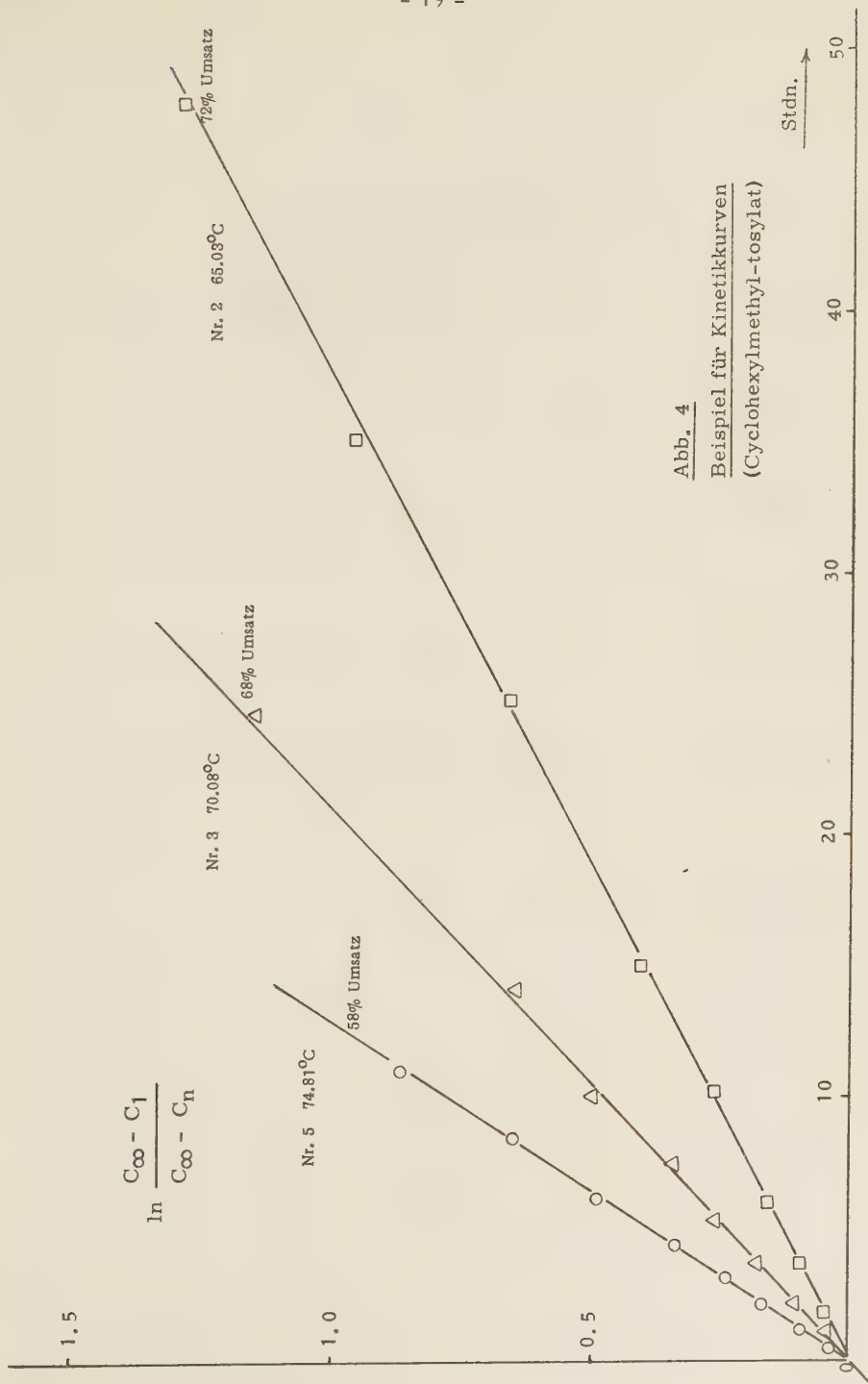


Abb. 4
Beispiel für Kinetikkurven
(Cyclohexylmethyl-tosylat)

Tabelle 6

RG-Konstanten der Formolyse von
Cycloalkylmethyl-tosylaten.

Tosylat	Temp. °C	$10^5 k_1$ sec ⁻¹	$10^5 k_1$ sec ⁻¹ bei 65.00°	$k_{rel.}$
Isobutyl-	75	2.31		
Cyclohexyl- methyl-	65.03	0.745	0.742 ⁵	≅ 1
	70.08	1.306		
	74.81	2.17 ⁵		
Cycloheptyl- methyl-	55.03	1.462		
	65.06	4.625	4.595	6.66
	74.96	13.27		
Cyclooctyl- methyl-	55.04	2.07		
	65.00	6.21	6.21	8.36
	74.99	17.17		
Cyclodecyl- methyl-	54.96	2.195		
	64.99	6.67	6.68	9.00
	75.01	18.95		
Cyclopentadecyl- methyl-	64.98	2.55	2.55	3.43
	70.03	4.53		
	75.00	7.78		
1'd-Cyclohexyl- methyl-	65.02	0.3111	0.3104	
1'd-Cyclooctyl- methyl-	65.01	4.135	4.13	

Tabelle 7

Kinetischer Isotopie-Effekt
der Formolyse von
1'-d-Cycloalkylmethyl-tosylaten bei 65.00 °

Tosylat	k_H/k_D
Cyclohexyl-methyl-	2.39 $\pm$ 2 %
Cyclooctyl-methyl-	1.50 $\pm$ 2 %

Tabelle 8

Aktivierungsparameter der
Formolysen von Cycloalkylmethyl-tosylaten
bei 65°

Tosylat	Arrhenius		Eyring		
	E_A kcal	log A	$\Delta H^\ddagger$ kcal	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	
Cyclohexyl-methyl-	25.6 $\pm$ 0.3	11.42	24.9 $\pm$ 0.3	-8.6 $\pm$ 1.0	
Cycloheptyl-methyl-	25.2 "	11.96	24.5 "	-6.0 "	
Cyclooctyl-methyl-	24.1 "	11.36	23.4 "	-8.8 "	
Cyclodecyl-methyl-	24.5 "	11.65	23.8 "	-7.5 "	
Cyclopentadecyl-methyl-	26.1 "	12.26	25.4 "	-4.7 "	

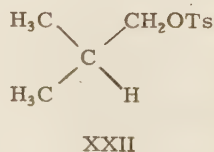
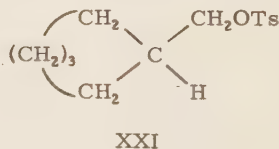
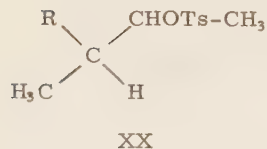
C. Diskussion der Messergebnisse

1. Die Abhängigkeit der Formolyse-Geschwindigkeit von der Ringgrösse

Für die Acetolyse von 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-tosylat XX ($R=C_6H_{11}$) wurde von D.J. CRAM u. J. TADANIER⁸ ein Mechanismus postuliert, der zum Teil über ein verbrücktes Ion als Zwischenstufe führt. Dagegen wurde für die Acetolyse von 2-Methyl-butyl-(3)-tosylat XX ($R=CH_3$) lediglich eine Beteiligung des Wasserstoffs postuliert⁷.

Wenn die Solvolyse in den beiden erwähnten Fällen unter CH-Participation abläuft, ist für Cyclohexylmethyl-tosylat das gleiche zu erwarten. Diese Annahme gründet sich auf drei Argumente:

- 1) Die drei Systeme XX, $R = CH_3$, C_6H_{11} und XXI verfügen alle über ein tertiäres C_β und ein primäres oder sekundäres C_α . Auch bei der Solvolyse des Cyclohexylmethyl-tosylates tritt weitgehend Umlagerung unter Wasserstoff-Wandlung ein (s. Kap. IV).
- 2) Die Tatsache, dass die Formolysen-Geschwindigkeiten von Isobutyl-tosylat XXII und Cyclohexylmethyl-tosylat XXI fast gleich sind (s. Tab. 6), sichert die Annahme, dass die Verhältnisse bei der Formolyse nur wenig geändert werden, wenn am Nachbarkohlenstoffatom zwei Methyl-Gruppen durch eine Pentamethylen-Kette ersetzt werden.
- 3) Der kinetische Isotopie-Effekt des Cyclohexylmethyl-Systems ist etwa dem des 2-Methyl-butyl-(3)-Systems gleich und grösser als der des 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-Systems.



Es ist deshalb vertretbar, die in der sekundären Reihe gewonnenen Erkenntnisse auf das Cyclohexylmethyl-System zu übertragen und als wahrscheinlich zu vermuten, dass die Solvolyse mindestens zum überwiegenden Teil mit H-Participation abläuft, während nur der restliche Anteil ein - durch Lösungsmittel mehr oder weniger stabilisiertes - primäres Carbonium-Ion durchläuft; man hat bei dem letzteren Anteil natürlich nicht an das Extrem des klassischen Carbonium-Ions zu denken, sondern an einen Ablauf auf dem weiten Band zwischen S_N1 und S_N2 .

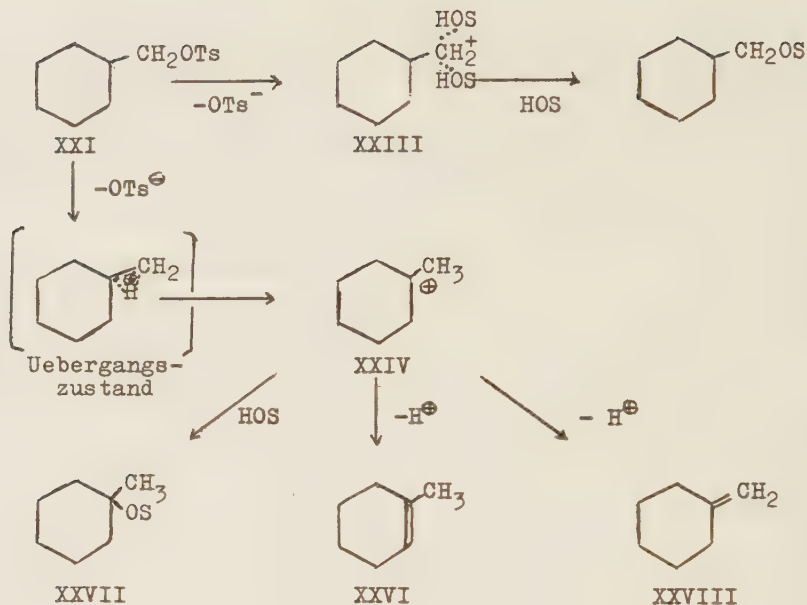
In den beiden folgenden Reaktions-Schemata sind die noch zur Diskussion stehenden Mechanismen skizziert. Im Schema 9 kann die Ionisation des Ausgangsproduktes entweder zum primären Carbonium-Ion führen oder über einen verbrückten Übergangszustand zum tertiären klassischen Carbonium-Ion. Im Schema 10 führt die Ionisation zu einer verbrückten Zwischenstufe, die sowohl zum primären als auch zum tertiären Alkohol-Derivat führen kann. Ein zweiter Weg führt über Lösungsmittel-Participation direkt zum primären Alkohol-Derivat.

Das Experiment lehrt, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Gebiet mittlerer Ringe ansteigt, um beim grossen Ring wieder abzusinken. Unterliegt nun k_1 , also die Solvens-unterstützte Ionisation, der Beschleunigung oder tritt eine Verstärkung der CH-Nachbargruppenhilfe auf? Dass die Effekte nicht gross sind - alle RG-Konstanten liegen innerhalb einer Zehnerpotenz -, erschwert die Deutung.

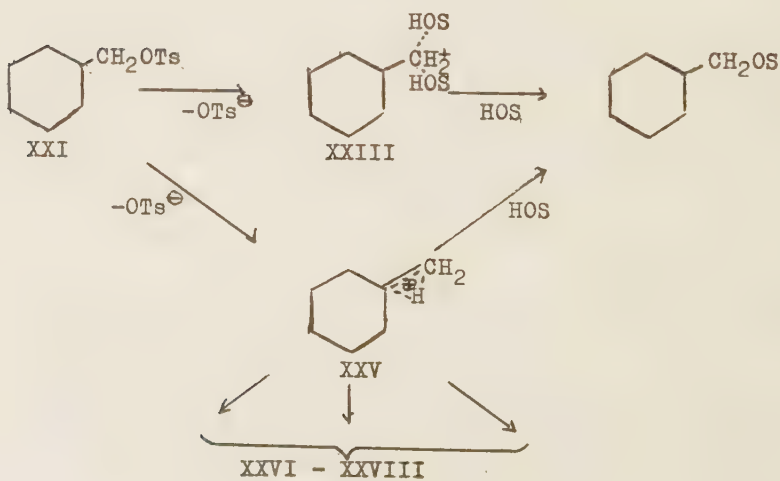
Es ist möglich, wenngleich nicht ohne weiteres zu erkennen, dass die grosse, weil solvatisierte Tosylat-Gruppe im mittleren Ringgebiet einen grösseren Orthoeffekt ausübt als im gewöhnlichen. Zweifellos ist der Unterschied gering, da die voluminöse Gruppe nicht am Ring sitzt, sondern über eine CH_2 -Gruppe mit diesem verbunden ist. Die Lösung der störenden Wechselwirkung sollte dann eine Ionisation zu XXIII begünstigen. Allerdings wird die Solvathülle des primären Carbonium-Ions auch wieder in sterische Wechselwirkung mit Teilen des Ringes treten.

Mit grösserer Wahrscheinlichkeit darf man den Gang der RG-Konstanten wohl einer verstärkten CH-Hilfeleistung zuschreiben. Die mittlere Ringspannung, aus BAEYER-, PITZER- und VAN-DER-WAALS-Spannung bestehend, wird durch Verminderung der Koordinationszahl eines Ringgliedes verkleinert. Eine Abgabe des H-Atoms vom tertiären Kohlenstoffatom würde somit mit steigender Ringspannung begünstigt.

Ob sich dabei aus dem Tosylat das tertiäre Carbonium-Ion XXIV bildet oder ob eine verbrückte Zwischenstufe XXV entsteht, ist aufgrund der kinetischen Daten nicht entscheidbar. Im verbrückten Ion hat das tertiäre Ringglied immer noch die Koordinationszahl 4; allerdings dürfte sich das Strecken der CH-Bindung schon spannungsvermindernd auswirken. Viel kräftiger sollte die Spannungsverminderung sein, wenn XXIV unmittelbar aus dem Ionisationsakt hervorgeht. Die Störung durch die Solvatisierung des Carbonium-Zentrums in XXIV dürfte nicht zu erheblich sein. Solvenzien vom Typ der Ameisensäure sind gut für Anion-, schlecht für Kation-Solvatation. Ob die Wechselwirkung des tertiären Carbonium-Ions mit



Reaktions-Schema 9



XXVI - XXVIII
wie Reaktions-Schema 9

Reaktions-Schema 10

Ameisensäure wesentlich zur Senkung des Energieniveaus beiträgt, ist fraglich. Daneben ist a priori die Möglichkeit einer transannularen CH-Beteiligung an der Ionisation - mit oder ohne Zwischenstufe - nicht auszuschliessen. Sie ist nicht sehr wahrscheinlich; mit dem Fehlen eines kinetischen Isotopie-Effektes vermochten K. MISLOV, S. BORCIC u. V. PRELOG¹⁹ zu zeigen, dass der Solvolyse der Cycloalkyl-tosylate auch im mittleren Ringgebiet keine transannulare CH-Beteiligung am Ionisationsakt zugrunde liegt.

2. Der kinetische Isotopie-Effekt und seine Abhängigkeit von der Ringgrösse

Sowohl der kinetische Isotopie-Effekt von Cyclohexylmethyl-tosylat als auch der von Cyclooctylmethyl-tosylat liegen ausserhalb des Bereiches bekannter sekundärer Isotopie-Effekte. Solche sekundären Effekte liegen zwischen 1.10 und 1.28 und sind nur dann grösser, wenn bei mehreren benachbarten Deuteriumatomen eine Überlagerung auftritt^{4,7}.

In Tab. 9 sind die bekannten Isotopie-Effekte von Systemen mit tertiärem C_β zusammengestellt. Der Wert von Cyclohexylmethyl-tosylat schliesst sich also durchaus an den des 2-Methyl-butyl-(3)-tosylates an, während der von 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-tosylat wesentlich tiefer liegt.

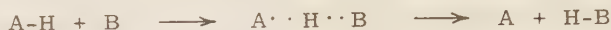
Der Isotopie-Effekt lässt in unserem Fall kaum Zweifel, dass die Bindungslösung des tertiären Wasserstoffs in den RG-bestimmenden Akt einbezogen ist. Der geläufigen Praxis, die Grösse des Isotopie-Effektes mit dem Ausmass der Bindungslösung in Beziehung zu setzen, wurde mit einer neuen theoretischen Behandlung kinetischer Isotopie-Effekte die Grundlage entzogen.

Tabelle 9

Kinetische Isotopie-Effekte bei Solvolysen an Systemen mit tertiärem C_β

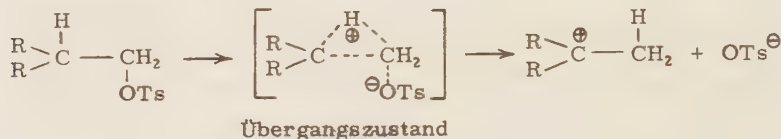
System	Temp. °C	k _H /k _D	Lit.
threo-2-Cyclohexyl-butyl-(3)-	25	1.55 (korr.)	8
erythro- "	25	1.73	8
2-Methyl-butyl-(3)-	25	2.24	7
Cyclohexyl-methyl-	65	2.39	Tab. 7
Cyclooctyl-methyl-	65	1.50	Tab. 7

Diese neue Behandlung ist auf den vorliegenden Fall jedoch nicht anwendbar, da sie sich auf das lineare System



bezieht. Doch lassen sich ohne weiteres auch qualitative Überlegungen über den Trend des Isotopie-Effektes bei nicht linearen Systemen anstellen.

Wir wollen die Reaktion



betrachten und die freie Energie des Systems in Abhängigkeit von zwei Parametern auftragen:

x = Abstand der OTs-Gruppe von C_α

y = Parameter für den Übergang des H-Atoms von C_β nach C_α .

Das zu erwartende Energieprofil ist qualitativ in Abb. 5 wiedergegeben. Um es zu erläutern, lassen wir das System in Gedanken den Weg A-B-C-D-E durchwandern:

A entspricht dem Ausgangszustand, die Schwingung in Richtung der y -Achse im wesentlichen der CH-wagging-Schwingung und die Schwingung in Richtung der x -Achse der COTs-stretching-Schwingung. Nimmt die Entfernung C_α -OTs zu, so bewegt sich der Zustand auf B (= vollständige Ionisierung) zu.

Geht man nun auf der y -Achse nach rechts, so bedeutet dies H-Wanderung von C_β nach C_α bei grosser Entfernung der OTs-Gruppe. Man erreicht vom primären Ion B über einen Übergangszustand C das energieärmere tertiäre Ion D.

Geht man nun über die x -Achse zurück, so entspricht dies der erneuten Annäherung von OTs an C_α , was bei kleinem x zu dem ausserordentlich energiereichen Zustand E mit fünfbindigem Kohlenstoff führt.

Zwischen den Mulden A-B und D führt ein Rücken von E zu C; dieser kann einen Pass F besitzen, einen Zustand, der noch energieärmer als das primäre Ion B sein kann. In diesem und nur in diesem Fall liegt eine - kinetisch nachweisbare - Reaktionshilfe seitens des Nachbar-Wasserstoffs vor.

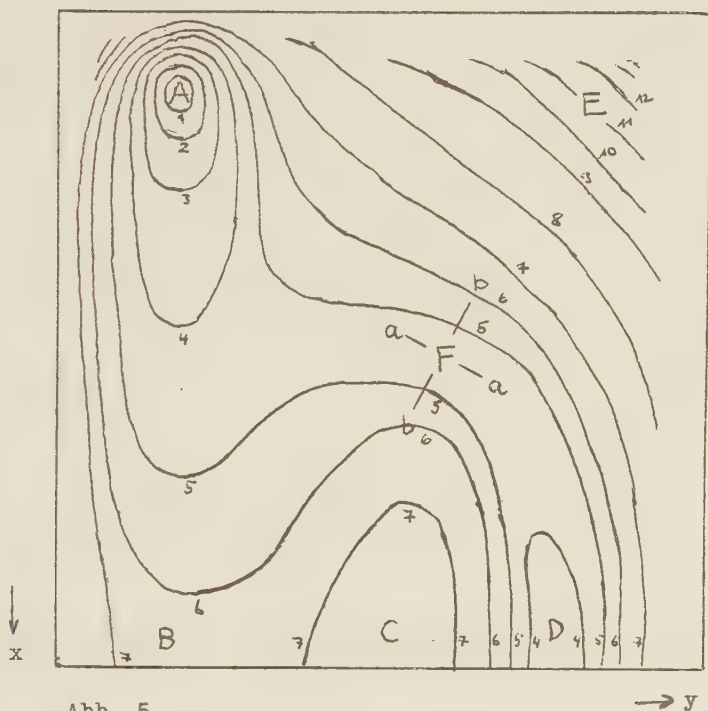
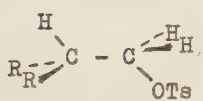
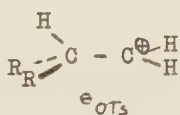


Abb. 5

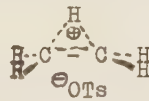
Freie Energie des Systems R_2CH-CH_2OTs in Abhängigkeit von den Parametern x und y . Die Zahlen numerieren die Höhenschichtlinien in Richtung zunehmender Energie.



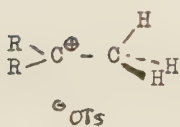
A



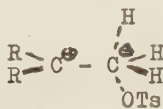
B



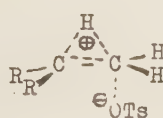
C



D



E



F

Um zu qualitativen Aussagen über den Isotopie-Effekt zu gelangen, vergleichen wir den Ausgangszustand A und den Übergangszustand F. In A unterscheiden sich H- und D-Verbindung in der Nullpunktsenergie ihrer CH- (bzw. CD-) wagging- und -stretching-Schwingung. In F ist einer von den beiden in Abb. 5 erfassten Freiheitsgrade zur Translation entartet (a), während der zweite (b) noch als Schwingung erhalten ist. Die Nullpunktsenergie dieser Schwingung ist für die H- und D-Verbindung unterschiedlich gross. Daneben existiert noch die - im Diagramm nicht erfasste - CH- (bzw. CD-) -stretching-Schwingung des Übergangszustandes. Sie ist selbstverständlich ebenfalls für H- und D-Verbindung verschieden. Dagegen ist schwer zu sagen, wie stark sie sich von der stretching-Schwingung des Ausgangszustandes unterscheidet.

Der Unterschied der Aktivierungsenergien von H- und D-Verbindung setzt sich also folgendermassen zusammen:

- 1) Differenz der Nullpunktsenergien der stretching-Schwingungen von H- und D-Verbindung in A minus analoge Differenz in F.

Ist die Bindung des Wasserstoffes in A und F etwa gleich, so wird diese Grösse klein;

- 2) Differenz der Nullpunktsenergien der wagging-Schwingungen von H- und D-Verbindung in A minus Differenz der Nullpunktsenergien der Schwingungen (b-b) in F.

Die Differenz der Nullpunktsenergien der Schwingungen (b-b) wird um so geringer sein, je kleiner die Nullpunktsenergien selbst sind, aus denen sie sich zusammensetzt, und diese sind umso kleiner je flacher das Minimum (b-b), je weniger ausgeprägt also der Pass zwischen C und E ist, der die Nachbargruppenhilfe letzten Endes darstellt.

Damit ergeben sich zwei neue Gesichtspunkte für die Anwendung des kinetischen Isotopie-Effektes auf die behandelte Reaktion:

- 1) Für den sogenannten maximalen Isotopie-Effekt ist in erster Linie die CH-wagging-Schwingung massgebend.
- 2) Je ausgeprägter die Nachbargruppen-Hilfe, umso geringer ist vermutlich der kinetische Isotopie-Effekt.

Die Beziehung zwischen absoluter RG-Konstanten und kinetischem Isotopie-Effekt tritt z. B. beim 2-Cyclohexyl-butyl-(3)-System auf, das zwar schneller als das 2-Methyl-butyl-(3)-System solvolysiert, aber den geringeren Isotopie-Effekt aufweist.

Um einen Anhaltspunkt für den Isotopie-Effekt zu erhalten, soll dieser unter der Annahme berechnet werden, dass die Differenz der Aktivierungsenergien gleich der Differenz der CH-wagging-Schwingungen des Ausgangszustandes ist.

Wellenzahl der C_{tert.}-H-Schwingung 1340 cm⁻¹ (20)

Für eine Temperatur von 65°C ergibt sich damit für den kinetischen Isotopie-Effekt der Wert 2.3. Ist die Bindung des Wasserstoffs an die beiden C-Atome im Übergangszustand schwächer als im Ausgangszustand, wird dieser Wert grösser.

Der gemessene Wert für Cyclohexylmethyl-tosylat beträgt 2.39. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur einer der beiden Reaktionswege im Reaktionsschema 9 und 10 einem primären Isotopie-Effekt unterliegt, der andere lediglich einem sekundären. Das bedeutet, dass der kinetische Isotopie-Effekt der Reaktion mit Wasserstoffbeteiligung grösser ist. Die Übereinstimmung mit dem oben roh berechneten Wert ist befriedigend.

Der geringe Isotopie-Effekt des Cyclooctylmethyl-tosylates lässt eine starke Bindung des Wasserstoffs im Übergangszustand an das C-Gerüst sowie eine ausgeprägte Reaktionshilfe seitens des Wasserstoffs vermuten. Ausserdem ist denkbar, dass die CH-Bindung im Ausgangszustand schwächer als beim Sechsring ist. Ob diese Faktoren jedoch ausreichen, die auffällig starke Depression gegenüber diesem zu erklären, muss dahingestellt bleiben. Die Produktanalyse (Tab. 5) weist ja darauf hin, dass der konkurrierende Weg ohne H-Wanderung stärker beschritten wird als beim Sechsring. Dadurch kann der kinetische Isotopie-Effekt der Gesamtreaktion natürlich drastisch heruntergesetzt werden.

IV. DIE PRODUKTE DER FORMOLYSE VON CYCLOHEXYLMETHYL-TOSYLAT

A. Analysen-Methoden

Bei der quantitativen Analyse von Vielstoff-Gemischen mittels Infrarot-Spektroskopie nimmt die Genauigkeit und Zuverlässigkeit mit der Anzahl der Komponenten stark ab. Da im vorliegenden Fall Verbindungen mit Sdp. unter 200° auftreten, bietet sich hier die Gaschromatographie für qualitative wie quantitative Analyse an. Selbstverständlich wurden alle Verbindungen, besonders 1-Methyl-cyclohexanol, auf ihre Stabilität unter den angewendeten Bedingungen untersucht.

Dehydratisierung wurde auch beim tertiären Alkohol an einer Flexol-Säule bei 190° nicht beobachtet.

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte an Hand von Eich-Chromatogrammen.

Bei der Formolyse zur Produkt-Bestimmung wurde die gleiche Ameisensäure wie für die kinetischen Messungen verwendet. Die Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen: Ohne Basenzusatz oder unter Zusatz von 1 bis 5 Mol Natriumformiat pro Mol Cyclohexylmethyl-tosylat. Die Reaktionszeit betrug rund sieben Halbwertszeiten bei 75°, also etwas mehr als 99% Umsatz entsprechend. Anschliessend wurden Olefin und Ester abgetrennt, milde verseift und das Alkohol/Olefin-Gemisch der Gaschromatographie unterworfen.

B. Qualitative Ergebnisse

Setzt man bei der Formolyse 5 Mol Natriumformiat pro Mol Cyclohexylmethyl-tosylat zu, so erhält man ein Gemisch von hauptsächlich 1-Methyl-cyclohexanol und Cyclohexyl-methanol. Setzt man nur 1 Mol Base zu, so entsteht neben diesen beiden Substanzen noch eine weitere, zunächst unbekannter Natur und im folgenden mit A bezeichnet. Ohne Basenzusatz tritt neben den angeführten Substanzen noch eine vierte Substanz, das zunächst unbekannte B, auf.

Bei der Formolyse von Cyclooctylmethyl-tosylat tritt zu 11% Ringerweiterung ein (Tab. 5). Cyclohexylmethyl-tosylat könnte also auch in Cycloheptanol oder Cyclohepten übergehen. Cyclohepten tritt bei den angewendeten Bedingungen überhaupt nicht auf und Cycloheptanol - wenn überhaupt - in Mengen unter 2%.

Unterwirft man 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat der Formolyse und trennt das Produktgemisch im Gaschromatographen in die Methylcyclohexanole einerseits und Cyclohexylmethanol andererseits, so zeigt das IR-Spektrum von Cyclohexylmethanol eine deutliche CD-Bande, wohingegen diese im Spektrum der Methylcyclohexanol-Fraktion fehlt.

1. Konstitutionsermittlung von Substanz A

Die Substanz wurde mittels einer präparativen Säule im Gaschromatographen abgetrennt und durch ihr Infrarot-Spektrum als Alkohol identifiziert. Bei der Oxidation mit Chromsäure in Pyridin entstand ein Keton, welches durch Vergleich der Infrarot-Spektren und Misch-Schmp. der 2,4-Dinitrophenylhydrazone als 2-Methyl-cyclohexanon identifiziert wurde. Durch Schmp.-Vergleich und Misch-

Schmelzpunkt des 3, 5-Dinitro-benzoats mit denen der cis- und trans-Formen von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) wurde A als cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) identifiziert.

2. Konstitutionsermittlung von Substanz B

B liess sich mittels Gaschromatographie nicht von A abtrennen. Die Vermutung, dass es sich um ein weiteres isomeres Methylcyclohexanol handelte, lag nahe.

Um die Stellung der Substituenten am Ring zueinander festzustellen, wurde das gesamte Formolysen-Produkt mit Chromsäure in Pyridin oxydiert und die Oxydationsprodukte gaschromatographiert. Ein Vergleich mit den Retentionszeiten der 3 stellungsisomeren Methylcyclohexanone zeigte, dass neben 2-Methyl-cyclohexanon noch 3-Methyl-cyclohexanon im Oxydationsgemisch enthalten ist. Durch Vergleich der Retentionszeiten von cis- und trans-3-Methyl-cyclohexanol wurde wahrscheinlich gemacht, dass es sich bei B um die cis-Konfiguration handelte. Ein Vergleich der Infrarot-Spektren des Gemisches von A und B einerseits und den Infrarot-Spektren reiner Substanz A und cis-3-Methyl-cyclohexanol andererseits erhärteten diesen Befund. [†])

3. 1-Methyl-cyclohexen unter Formolyse-Bedingungen

Um den Weg, auf dem 2- und 3-Methyl-cyclohexanol entstehen, zu bestimmen, wurde versucht, ob sich diese Alkohole unter den Bedingungen der Formolyse aus 1-Methyl-cyclohexen bilden können. Die Versuche wurden sowohl mit als auch ohne Zusatz von p-Toluolsulfonsäure durchgeführt, was den Formolysebedingungen ohne und mit Zusatz von Base entspricht.

In beiden Fällen treten die isomeren Alkohole tatsächlich auf, ebenso wie 1-Methyl-cyclohexanol, nicht aber Cyclohexyl-methanol.

C. Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme

Die quantitativen Ergebnisse sind in den Tabellen 10-12 zusammengestellt. Tabelle 10 enthält die Ergebnisse der Formolysen von Cyclohexylmethyl-tosylat ohne sowie mit 1 und 5 Mol Natriumformiat.

[†]) Neuere Versuche mit einer besser trennenden Carbowax-Kolonne lassen es allerdings als möglich erscheinen, dass beide Isomeren nebeneinander vorliegen.

In Tabelle 11 werden die Ergebnisse der 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat-Formolyse mit denen des undeuterten Tosylates verglichen, und zwar sowohl bei gleicher Reaktionszeit als auch bei gleichem Umsatz. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Versuche mit 1-Methyl-cyclohexen zusammengefasst; die Ausbeuten sind hier nur relativ und wurden auf die im Chromatogramm erfassten Komponenten = 100 bezogen. Die Gesamtausbeute ist ebenfalls angegeben. Von den Formolysen her ist aber bekannt, dass sie nur zu ungefähr 80% identifizierbare Substanzen enthält.

Bei den Formolysen liegen die Ausbeuten zwischen 35 und 56%. Die harzigen Rückstände sind höchstwahrscheinlich durch säurekatalysierte Olefinpolymerisation entstanden. 1-Methyl-cyclohexen zeigt unter den gleichen Bedingungen analoges Verhalten. Ausserdem ist zu erkennen, dass bei Solvolysen mit längeren Reaktionszeiten die Verharzung weiter fortgeschritten ist.

D. Diskussion der Produktbildung

1. Die Isomerisierung von 1-Methyl-cyclohexanol

Der Versuch mit 1-Methyl-cyclohexen XXVI beweist erstens, dass dieses Olefin unter den gegebenen Bedingungen mit 1-Methyl-cyclohexanol XXVII (bzw. dessen Ester) im Gleichgewicht steht. Zwischenstufe ist entweder das tertiäre Carbonium-Ion XXIV oder ein verbrücktes Ion XXV.

Mit dem Olefin steht ferner das sekundäre Carbonium-Ion XXIX im Gleichgewicht, mit diesem wiederum 2-Methyl-cyclohexanol XXX und - über ein weiteres Olefin und Carbonium-Ion - 3-Methyl-cyclohexanol. Ferner ist bekannt, dass 1-Methyl-cyclohexen XXVI und Methylen-cyclohexan XXVIII miteinander im Gleichgewicht stehen, welches weit auf Seiten der endo-Form liegt ²¹.

Die Isomerisierung der Carbonium-Ionen XXIV und XXIX kann natürlich auch direkt durch Hydrid-Shift erfolgen.

Die Reaktions-Schemata 11 und 12 geben die beiden Möglichkeiten - mit und ohne verbrückte Zwischenstufe - wieder.

Die Einstellung des Gleichgewichtes zum 3-Methyl-cyclohexanol hin erfolgt umso rascher, je saurer das Reaktionsmedium ist. (Vgl. Tab. 10 u. 12.)

Der Versuch mit Methylcyclohexen beweist zweitens, dass das Carbonium-Ion XXIV bzw. XXV unter den angewendeten Bedingungen nicht in Cyclohexylmethanol

Tabelle 10

Formolysenprodukte von Cyclohexylmethyl-tosylat.
(Zahlenangaben in Mol-% des eingesetzt. Tosylates) ^{x)}
Temp. 75° C

Nr.	1	2	4
Moläquiv. Na-formiat	5.01	1.00	--
Reaktions- zeit (Stdn.)	68	59	68
<u>Produkte:</u>			
Methylcyclohexen	0.7	2.0	--
1-Methylcyclohexanol	42.0	23.0	2.6
2- "	} 1.4	16.4	10.1
3- "		2.2	24.8
Cyclohexylmethanol	12.5	11.5	10.1
Summe	56.6	55.1	47.6

Tabelle 11

Vergleich der Formolysenprodukte von
1'd- und 1'h-Cyclohexylmethyl-tosylat
(Zahlenangaben in Mol-% des eingesetzt. Tosylates) ^{x)}
Temp. 75° C, 1 Moläquiv. Na-formiat.

Nr.	2	3	5
Ausgangsmat.	1'h-	1'h-	1'd-
Reaktionszeit (Stdn.)	59	137.5	137.5
<u>Produkte:</u>			
Methylcyclohexen	2.0	4.3	3.7
1-Methylcyclohexanol	23.0	8.7	17.5
2- "	16.4	8.4	11.7
3- "	2.2	4.0	1.7
Cyclohexylmethanol	11.5	10.5	18.6
Summe	55.1	35.9	53.2

^{x)} korr. auf vollständigen Umsatz. Siehe Exp. Teil

Tabelle 12

Produkte bei der Behandlung von
1-Methyl-cyclohexen mit Ameisensäure
Temp. 75° C, Dauer 64 Stdn.

Nr.	6	7
Moläquiv.	--	1.00
Toluolsulfonsäure		

Produkte (Zahlenangaben in rel. Mol-%):

Methyl-cyclohexen	3.5	--
1-Methyl-cyclohexanol	38.6	9.4
2- "	45.8	18.7
3- "	12.1	71.9
Cyclohexylmethanol	--	--

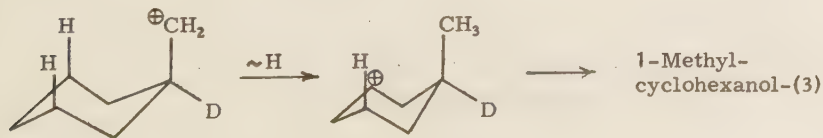
Ausbeute	82	75
g/Mol Ausgangsmaterial		

übergehen kann; dieser Alkohol tritt nämlich im Reaktionsprodukt nicht auf. Sind die Zwischenstufen offene Carbonium-Ionen (Schema 11), bedeutet das, dass das *exo*-Olefin XXVIII nicht durch Protonisierung in das primäre Carbonium-Ion übergehen kann; auch eine Umlagerung des tertiären Ions in das primäre ist ausgeschlossen. Ist die Zwischenstufe aber ein verbrücktes Ion (Schema 12), so kann gefolgert werden, dass die Öffnung dieses verbrückten Ions zum primären Alkohol praktisch nicht stattfindet.

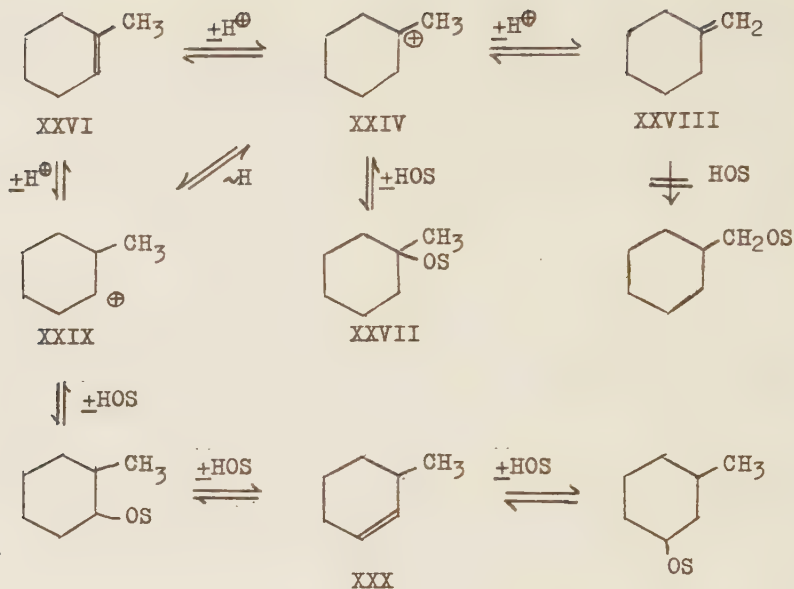
Diese aus dem Verhalten des Olefins gezogenen Schlüsse müssen natürlich ebenso für Carbonium-Ionen, die bei der Tosylat-Solvolyse entstehen, richtig sein, vorausgesetzt, die Carbonium-Ionen sind identisch. Dies darf aber als ziemlich sicher gelten. Zwar glauben R.W.Taft u. Mitarb.²² nachgewiesen zu haben, dass die Protonisierung eines Olefins über einen π -Komplex als Zwischenstufe verläuft, der nicht mit einem H-verbrückten Ion identisch ist. Sie nehmen ein Reaktions-Schema an, wonach das Olefin zunächst in den π -Komplex übergeht, welches sich dann im RG-bestimmenden Schritt in ein Carbonium-Ion umlagert. Ob dieser π -Komplex wirklich eine Zwischenstufe darstellt, ist jedoch hier unerheblich. Auch TAFT und Mitarb. nehmen eine Carbonium-Stufe an und nur um diese handelt es sich hier; ist sie verbrückt oder offen? Dieses Carbonium-Ion ist zweifellos identisch mit dem im Verlauf einer Tosylat-Solvolyse entstandenen. Dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Methyl-cyclohexanolen und Cyclohexylmethanol nicht einstellt, wird noch erhärtet durch die Tatsache, dass die Methyl-cyclohexanole deuteriumfrei sind, Cyclohexylmethanol jedoch nicht, wenn man 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat der Formolyse unterwirft.

Der Verlust von Deuterium erfolgt vermutlich über das *exo*-Olefin XXVIII, das entweder direkt aus der verbrückten Zwischenstufe (Schema 13) oder aus den klassischen Carbonium-Ionen (Schema 14) entstehen sollte.

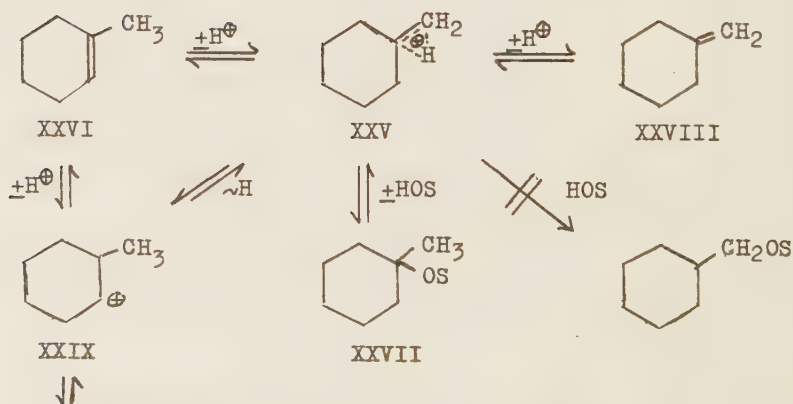
Zunächst erschien auch ein 1,4-Hydrid-Übergang beim Cyclohexylmethyl-Kation möglich nach folgendem Schema:



Nun zeigen aber die präparativen Resultate, dass 3-Methyl-cyclohexanol in umso grösserer Ausbeute entsteht, je länger die Reaktionsdauer und je höher die

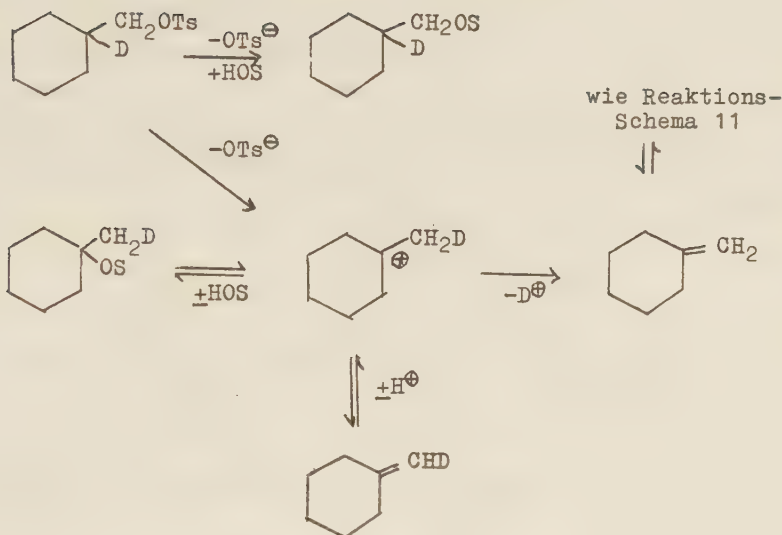


Reaktions-Schema 11

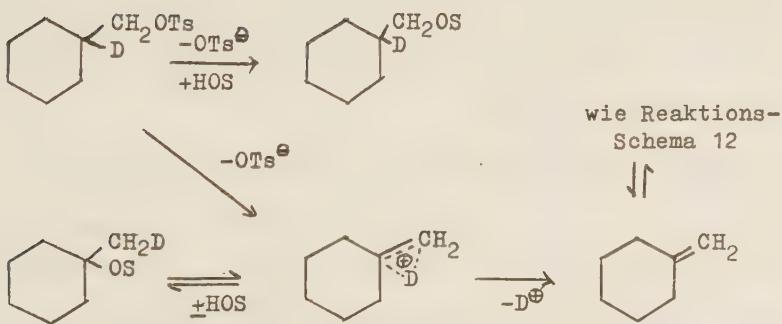


wie Reaktions-Schema 11

Reaktions-Schema 12



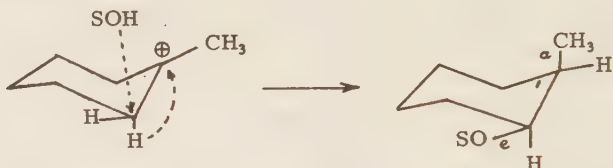
Reaktions-Schema 13



Reaktions-Schema 14

Katalysatorkonzentration ist. Auch sollte nach obigem Schema die Bildung dieses Alkohols entgegen dem Befund nicht mit Deuteriumverlust verbunden sein.

Nichtsdestoweniger ist der sterische Ablauf der Isomerisierung problematisch. Das cis-2-Methyl-cyclohexanol tritt in der ae- bzw. ea-Konformation auf, obwohl die trans-ee-Konformation günstiger wäre. Beim 3-Methyl-cyclohexanol ist das cis-Isomere das ee-Konformere. Eine mechanistische Möglichkeit sei angedeutet:



Aus dem Verhalten des Olefins unter Formolyse-Bedingungen lassen sich also zwei Schlüsse ziehen:

1. Das Auftreten von 2- und 3-Methyl-cyclohexanol ist auf sekundäre Isomerisierungsreaktionen zurückzuführen, die hier nicht weiter von Belang sind.
2. Das Nicht-Auftreten von Cyclohexyl-methanol bedeutet, dass die Abkömmlinge des tertiären Carbonium-Ions einerseits und Cyclohexyl-methanol andererseits bei der Tosylat-Formolyse auf zwei von einander unabhängigen Reaktionswegen entstehen, wenn man nicht die ganz unnatürliche Annahme machen will, dass Alkoholbildung aus Tosylat und Olefin über verschiedene Carbonium-Ionen verläuft.

2. Das Verhältnis von Abkömmlingen der primären und tertiären Carbonium-Ionen

Um einen Vergleich über das Ausmass an Konstitutionserhaltung zu ermöglichen, sind die Werte für eine Reihe von Systemen in Tabelle 13 zusammengestellt.

Gemäss Tab. 10 beträgt bei Cyclohexylmethyl-tosylat die Menge nicht umgelagerter Alkohols 10,1-12,5%, je nach Formiat-Zusatz. Dass bei Zusatz von Base der Grad der Umlagerung leicht abnimmt, ist verständlich. Der relativ hohe Betrag bei diesem System an Konstitutionserhaltung mit seinem primären Solvolysen-Zentrum gegenüber den Vergleichssubstanzen mit sekundärem C α -Atom fällt jedoch auf. Beispielsweise ist er mehr als dreimal so hoch wie der von 2-Methyl-butyl-(3)-tosylat. Dabei sollte die Umlagerungstendenz der primären

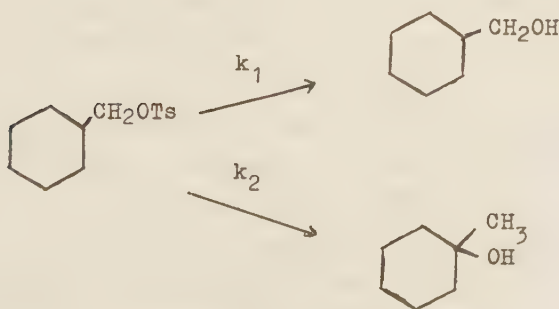
Tabelle 13

Isolierte Mengen nicht umgelagerter
Alkohole bei der Solvolyse von Systemen
mit tertiärem C_β-Atom.
(Zahlenangaben in Mol-%, bezogen auf einge-
setztes Tosylat)

Tosylat	Bedingungen x)	Nicht umgelagerter Alkohol	Lit.
threo-2-Cyclohexyl-butyl-(3)-	AcOH 35°	< 1	(8)
erythro-2- " " -(3)-	AcOH 35°	< 1	(8)
2-Methyl-butyl-(3)-	AcOH 75°	< 4 ^{xx)}	(7)
Cyclohexylmethyl-	HCOOH 75°	11.5	Tab. 10
Cyclooctylmethyl-	HCOOH 70°	34	Tab. 5 (13)

^{x)} Zusatz von 1 Moläquiv. Base

^{xx)} 2-Methyl-but-3-en eingerechnet



Reaktions-Schema 15

Tosylate eigentlich grösser sein als die der sekundären, da die Tendenz zur Ausbildung eines verbrückten Ions - ob als Übergangszustand oder als Zwischenstufe - zunimmt.

Andererseits nimmt bei der Solvolyse primärer Alkohol-Derivate auch die Neigung zur direkten Solvolyse mit Lösungsmittel-Participation zu. Z. B. weist S. WINSTEIN darauf hin, dass in der primären Reihe auch in Ameisensäure noch keine Solvolyse-Bedingungen mit "limiting character" vorzuliegen scheinen¹⁸.

Das bisher entwickelte und durch die Versuche mit Methyl-cyclohexen gestützte Konzept von zwei von einander getrennten Reaktionswegen lässt sich durch die Produktbildung bei der Solvolyse von 1' d-Cyclohexylmethyl-tosylat beweisen. k_1 sei die RG-Konstante der Bildung des primären Alkohols, k_2 diejenige der Bildung der Abkömmlinge des tertiären Ions (Reaktions-Schema 15).

Geht man von undeutertem Ausgangsmaterial zur 1' d-Verbindung über, wird die Reaktionsgeschwindigkeit zum tertiären Carbonium-Ion durch den primären kinetischen Isotopie-Effekt um etwa das Zweieinhalbfache verlangsamt, während die Reaktion zum primären Alkohol nur einem viel geringeren sekundären Isotopie-Effekt unterliegt. Das Produktverhältnis sollte also bei d-Tosylat stark zugunsten des primären Alkohols verschoben sein. Ein Blick auf Tab. 11 zeigt, dass das auch tatsächlich der Fall ist.

Es ist möglich, aus dem gemessenen kinetischen Isotopie-Effekt, dem abgeschätzten sekundären Isotopie-Effekt für die Reaktion zum primären Alkohol und aus dem Produkt-Verhältnis des undeuterten Tosylats das Produktverhältnis der deuterierten Verbindung zu berechnen. Man hat dann die Möglichkeit, durch Vergleich von berechnetem und gemessenem Wert die Theorie zu überprüfen.

Bei dem sekundären Isotopie-Effekt rechnen S. WINSTEIN u. J. TAKAHASHI⁷ mit einem Mittelwert von 1,2 aus zusammengetragenen Werten von 1,1 bis 1,28. Der gleiche Wert soll hier verwendet werden.

Der Wert des Isotopie-Effektes der Gesamtreaktion betrug nach eigenen Messungen (Tab. 7) 2,39 bei 65°. Dieser Wert muss noch auf die Temperatur 75° umgerechnet werden. Dies geschieht nach der Formel

$$\log IE_{T_2} = \log IE_{T_1} \frac{T_1}{T_2} ,$$

die man erhält, wenn man den Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen

H- und D-Verbindung über 100° als temperaturunabhängig ansieht. Damit ergibt sich für 75°

$$\frac{k_{H \text{ Ges.}}}{k_{D \text{ Ges.}}} = 2.27.$$

Das Verhältnis von Abkömmlingen des primären und tertiären Carbonium-Ions wird am besten gleich dem Verhältnis von isoliertem Cyclohexyl-methanol zur Differenz von theoretischer Ausbeute und isoliertem Cyclohexyl-methanol gesetzt. Dies wird nahegelegt durch einen Vergleich der Versuche 2 und 3, Tab. 11, aus dem hervorgeht, dass die Menge nicht umgelagerten Alkohols auch bei Verlängerung der Reaktionszeit innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt, während die Gesamtausbeute stark zurückgeht. Offenbar werden die Harze fast ausschliesslich von den Reaktionsprodukten des tertiären Carbonium-Ions gebildet. Bei der folgenden Rechnung soll der Mittelwert der Versuche 2 und 3 zugrundegelegt werden.

Damit ergibt sich:

$$\frac{k_{1H}}{k_{1D}} = 1.2$$

$$\frac{k_{1H} + k_{2H}}{k_{1D} + k_{2D}} = 2.27$$

$$\frac{k_{1H}}{k_{2H}} = \frac{11}{89}$$

Durch einfache Umformung der 2. Gleichung erhält man

$$\frac{\frac{k_{1H}}{k_{1D}} + \frac{k_{2H}}{k_{1H}} \times \frac{k_{1H}}{k_{1D}}}{1 + \frac{k_{2D}}{k_{1D}}} = 2.27$$

Man kann nun die anderen Werte einsetzen und erhält für

$$\frac{k_{1D}}{k_{2D}} = \frac{20.8}{79.2}$$

Der Wert 20,8 ist in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert 18,6.

Es soll nun der kinetische Isotopie-Effekt für k_2 berechnet werden. Ist

$$k_{\text{ges. H}} = \gamma_1 k_{1\text{H}} + \gamma_2 k_{2\text{H}}$$

$$\text{mit } \gamma_1 = \frac{k_{1\text{H}}}{k_{\text{ges. H}}},$$

so gilt für den Isotopie-Effekt $I_{\text{ges.}}$ von $k_{\text{ges.}}$ die leicht zu verifizierende Formel

$$I_{\text{ges.}} = \frac{1}{\frac{\gamma_1}{I_1} + \frac{\gamma_2}{I_2}}$$

Löst man nach I_2 auf, ergibt sich

$$I_2 = \frac{\gamma_2}{\frac{1}{I_{\text{ges.}}} - \frac{\gamma_1}{I_1}}.$$

Mit $I_{\text{ges.}} = 2,27$, $\gamma_1 = 0,11$ und $\gamma_2 = 0,89$ ergibt sich

$I_2 = 2,55$ bei 75° , was $2,68$ bei 65° entspricht.

Dagegen scheint nach einer provisorischen Produktanalyse der Betrag an Konstitutionserhaltung im Fall des Cyclooctylmethyl-tosylates mehr als dreimal so hoch zu sein wie beim analogen Sechsring und um mindestens eine Zehnerpotenz grösser als bei allen anderen Vergleichssystemen in Tab. 13 (G. SEIDL¹³ und Tab. 5). Auch hier soll wenigstens überschlagsweise der kinetische Isotopie-Effekt der zum tertiären Carbonium-Ion führenden Reaktion berechnet werden.

Das Auftreten von Ringerweiterungsprodukt stellt eine Komplektion dar, nicht so sehr, weil neben k_1 und k_2 nun noch ein k_3 auftritt, sondern weil unbekannt ist, ob tatsächlich drei von einander unabhängige Reaktionswege vorliegen, oder ob die Ringerweiterung über das tertiäre Carbonium-Ion verläuft. Es soll im folgenden ersteres angenommen werden; der Fehler kann nicht bedeutend sein, da der Anteil an Ringerweiterung nicht gross ist. Ausserdem sei vorausgesetzt, dass sich auch beim Achtring die Bildung des primären Alkohols auf einen unabhängigen Reaktionsweg vollzieht.

Aus Tab. 5 entnehmen wir dann die Werte

$$\gamma_1 = 0.34$$

$$\gamma_3 = 0.11$$

$$\gamma_2 = 1 - \gamma_1 - \gamma_3 = 0.55.$$

die wir auch für 65° als richtig betrachten wollen.

I_1 und I_3 seien wieder 1.2, $I_{\text{ges.}} = 1.50$. (Tab. 7.)

Dann gilt

$$I_{\text{ges.}} = \frac{1}{\frac{\gamma_1}{I_1} + \frac{\gamma_2}{I_2} + \frac{\gamma_3}{I_3}}$$

Für I_2 ergibt sich dann 1.88.

Interessant ist schliesslich die Änderung von k_1 und k_2 mit Variation der Ringgrösse. Mit den obigen Werten und der Formel

$$k_1 = \gamma_1 k_{\text{ges.}}$$

ergibt sich folgende Tabelle:

	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
Sechsring	0.0815	0.661
Achtring	2.27	3.47
Verhältnis Achtring zu Sechsring	27.9	5.25

Ob die gemachten Voraussetzungen zutreffen, werden erst weitere Versuche klären müssen. Ist dies der Fall, so erkennt man, dass beide in Kap. III C1 erwogenen Möglichkeiten für die grössere Solvolysengeschwindigkeit von Cycloalkylmethyl-tosylaten im Gebiet mittlerer Ringe zutreffen. Die unter CH-Hilfeleistung ablaufende Reaktion mit Umlagerung ist beim Achtring etwa 5mal so schnell wie beim Sechsring. Stärker noch wird die direkte Solvolyse beschleunigt, also die durch das Solvens unterstützte Ionisation.

V. ZUR FRAGE DES VERBRÜCKTEN KATIONS

Handelt es sich bei dem verbrückten Kation, das bei der Solvolyse des Cyclohexylmethyl- und des Cyclooctylmethyl-tosylates auftritt, nun um einen Übergangszustand oder um eine echte Zwischenstufe?

Den Reaktions-Schemata 9 und 10 ist gemeinsam, dass dem Tosylat zwei Reaktionswege offenstehen: Der eine führt zum primären Alkohol, der andere zum tertiären Alkohol und seinen Isomerisierungsprodukten. Im Reaktions-Schema 10 existiert jedoch für die Entstehung von primärem Alkohol ein zweiter Weg. Die verbrückte Zwischenstufe besitzt nämlich zwei Möglichkeiten der Ringöffnung, neben der zum tertiären Alkohol noch die zum primären führende.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse beim Cyclohexylmethyl-tosylat!

Der Übergang des Methyl-cyclohexens unter den Reaktionsbedingungen in 1-Methyl-cyclohexanol erfolgt über die Carbonium-Stufe, also entweder das tertiäre Ion (Schema 9) oder das verbrückte Ion (Schema 10). Nun ergibt sich aus der Tatsache, dass Methyl-cyclohexen nicht in Cyclohexylmethanol übergeht, sofort, dass die Energieschwelle zwischen diesem Carbonium-Ion und dem primären Alkohol so gross ist, dass unter den Bedingungen keine Äquilibrierung erfolgt.

Im Rahmen des 1. Mechanismus (Schema 9) ist das leicht zu verstehen: Da das primäre Ion energiereicher ist, erfolgt keine Gleichgewichtseinstellung. Im Rahmen des 2. Mechanismus (Schema 10) bedeutet diese Tatsache, dass das verbrückte Kation nur eine Möglichkeit der Ringöffnung besitzt, nämlich die zum tertiären Alkohol, während es vom primären durch eine hohe Aktivierungsschwelle getrennt ist.

Die nur einseitige Öffnung zum tertiären Alkohol sollte in der Tat die Annahme einer verbrückten Zwischenstufe unnötig machen, da sich eine solche dann in ihren nachweisbaren Konsequenzen nicht mehr von einem offenen Carbonium-Ion unterscheidet. Unter diesem Gesichtspunkt werden auch die beiden Reaktions-Schemata 9 und 10 gleich.

Die eingangs gestellte Frage lässt sich also folgendermassen beantworten: Ein H-verbrücktes Kation als Übergangszustand genügt zur Erklärung der kinetischen Phänomene und der Produktbildung, und es besteht keinerlei Veranlassung, anstelle oder neben den geläufigen offenen Carbonium-Ionen solche verbrückter Art zu postulieren.

Der Fall des Cyclooctylmethyl-tosylates vermag nichts Wesentliches zur Klärung beizutragen, zumal neben den kinetischen Daten nur die provisorische Produktanalyse von G. SEIDL ¹³ vorliegt. Der Anteil an Cyclooctylmethanol ist grösser. Neben Methyl-cycloocten - der tertiäre Alkohol ist hier nicht fassbar - tritt das Cyclononanol als Ringerweiterungsprodukt auf. Zu den wichtigen, hier noch ausstehenden Tatsachen, würde die Prüfung gehören, ob auch vom Methyl-cycloocten aus mit Ameisensäure die Ringerweiterung möglich ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. DIE DARSTELLUNG DER TOSYLATE

1. Cyclohexylmethyl-tosylat

a) Cyclohexylchlorid

Cyclohexanol wurde zwei Std. mit der doppelten Gew.-Menge konz. Salzsäure gekocht, wobei zwei- bis dreimal unterbrochen wurde, um gasförmigen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einzuleiten. Nach Aufarbeitung wurde zweimal destilliert: 70% mit Sdp. 139-141°.

b) Cyclohexylmethanol

Cyclohexylmethanol wurde durch Grignardierung von Cyclohexylchlorid und Umsetzen mit Formaldehyd bereitet ²³.

Sdp.₁₁ 78-81°; Ausbeute 67% d. Th.; n_D^{20} 1.4623

c) Cyclohexylmethyl-tosylat

Die Überführung des Alkohols in das Tosylat lehnt sich an die Vorschrift G. SEIDLs ¹³ an:

Die Lösung des Alkohols in der zehnfachen Gew.-Menge Pyridin (Reinigung und Trocknung ¹³) wurde mit 1,03 Moläquiv. reinsten p-Toluolsulfochlorids versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit dem fünffachen Volumen Äther in einen Scheidetrichter gespült, einige Zeit lang mit etwas Eis geschüttelt und nacheinander mit Eiswasser, eisgekühlter 2n Salzsäure, bis die Lösung deutlich sauer reagierte (meist viermal), zweimal mit ebenfalls eisgekühlter Natriumbicarbonat-Lösung und schliesslich nochmals mit Eiswasser gewaschen. Danach wurde die Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther - zuletzt im Vakuum - abdestilliert und der Rückstand aus tiefsiedendem Petroläther (40-60°) umkristallisiert. Ausbeute 75% d. Th. Der Schmp. lag nach viermaligem Umkristallisieren bei 31-31,5°.

2. Cycloheptylmethyl-tosylat

a) Cycloheptanon

Cycloheptanon wurde aus Cyclohexanon durch Ringerweiterung mit Diazomethan dargestellt ²⁴. Ausbeute 33% d. Th.

b) Cycloheptanol

Aus Cycloheptanon durch Reduktion mit Lithiumalanat in üblicher Weise; 88 % d. Th. mit Sdp.₂₈ 88-92°.

c) Cycloheptylchlorid

Cycloheptanol wurde mit der vierfachen Gew.-Menge konz. Salzsäure versetzt und wie bei der Darstellung von Cyclohexylchlorid weiterbehandelt. Das Rohprodukt wurde über eine 40cm-Vigreux-Kolonnen destilliert; 60% d. Th. mit Sdp.₁₀ 56-58°.

d) Cycloheptylmethanol

Cycloheptylmethanol wurde auf analogem Wege wie Cyclohexylmethanol dargestellt (ohne Wasserdampfdestillation). Ausbeute 43% d. Th. mit Sdp.₁₁ 98-100°. $n_D^{20} = 1.4737$

e) Cycloheptylmethyl-tosylat

Zur Herstellung des Tosylates wurde wie beim Sechsring verfahren. Farbl. rechteckige Blättchen vom Schmp. 41-42° in 60proz. Ausbeute.

3. Cyclooctylmethyl-tosylat

a) Cyclooctanol

Cyclooctanol wurde aus Cyclooctanon durch Reduktion mit Lithiumalanat in üblicher Weise mit 92% Ausbeute erhalten. Sdp.₁₃ 98°.

b) Cyclooctylchlorid

Mit gasförmigem Chlorwasserstoff; In Cyclooctanol wurde 4 Stdn. lang bei 100-120° gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet und aufgearbeitet. Die Destillation ergab zwei Fraktionen; 39% Cycloocten, Sdp.₁₃ 37-40°
49% Cyclooctylchlorid, Sdp.₁₃ 81-85°

Mit konz. Salzsäure: Es wurde wie bei Cycloheptylchlorid verfahren;

20% Cycloocten,
75% Cyclooctylchlorid.

Mit Thionylchlorid in Pyridin: Die Lösung von 4.0 g Cyclooctanol in 2.7 g Pyridin wurde unter Eiskühlung mit 3.9 g Thionylchlorid (5% Überschuss) versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther aufgenommen, gründlich mit Wasser, verd. Salzsäure, Bicarbonat-Lösung

und wieder Wasser gewaschen, eingedampft und destilliert. Ausbeute 3.0 g.

Zur Bestimmung des Olefingehaltes wurde mit Brom in Eisessig titriert, die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte nach WURZSCHMITT. Ausbeuten: 0.75g Olefin und 2.25 g Cyclooctylchlorid, d.i. 49% d. Th.

Mit Thionylchlorid in Chloroform: Der Ansatz wie oben wurde in 8 ccm Chloroform anstelle des Pyridins ausgeführt. Ausbeuten: 0.4 g Olefin und 3.3 g Cyclooctyl-chlorid, d.i. 72% d. Th.

c) Cyclooctylmethanol

Cyclooctylmethanol wurde analog Cyclohexylmethanol aus Cyclooctylmagnesiumchlorid und Formaldehyd dargestellt. Die Destillation bei 12 Torr ergab ein Öl vom Sdp. 108-130°. Die weitere Reinigung erfolgte durch Fraktionierung über eine Drehbandkolonne. Sdp.₁₀ 109-110°

Lit.: G. SEIDL ¹³. Ausbeute 27% d. Th., $n_D^{20} = 1.4815$

d) Cyclooctylmethyl-tosylat

Das wie üblich bereitetes Tosylat wurde zweimal aus niedrigsiedendem Petroläther durch Abkühlen auf -15° mit Hilfe einer Tauchfritte umkristallisiert. Das Produkt war jedoch bei Raumtemperatur nur halbfest. Ausbeute 55% d. Th.

4. Cyclodexylmethyl-tosylat

a) Sebacinsäure-dimethylester

Die Darstellung erfolgte nach den Richtlinien der Literatur ²⁵.

Sdp.₁₅ 168-169°; Ausbeute 81% d. Th.

b) Cyclodecanolon

Cyclodecan-1-ol-2-on wurde durch Acyloin-Kondensation aus Sebacinsäure-dimethylester gewonnen. Die Vorschrift von PRELOG ²⁶ wurde etwas modifiziert.

Die Apparatur bestand aus einem mit elektrischer Heizhaube geheizten 4-Ltr.-Dreihalskolben mit Mittelschliff NS 40, durch den ein Vibromischer in den Kolben eingeführt wurde. Den zweiten Tubus benützte man später zum Einwerfen des Natriums; der dritte trug einen Cyclisierungsaufsatz mit Rückflusskühler, Vorstoss und Präzisionstropftrichter.

Die mit 2 Ltr. thiophen- und wasserfreiem Xylol und 100 g gut entkrustetem Natrium beschickte Apparatur wurde mehrmals mit Lampenstickstoff gespült und

fernerhin unter Stickstoff (im Nebenschluss) gehalten. Das Xylol wurde zum Sieden erhitzt, das geschmolzene Natrium $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit dem Mischer dispergiert und innerhalb 8 Stdn. eine Lösung von 230 g Sebacinsäure-dimethylester in 160 g Xylol eingetropft. Nach weiterem einstdg. Sieden und anschliessendem Abkühlen wurde das überschüssige Natrium mit Methanol beseitigt, das Endiolat zunächst mit wenig Wasser hydrolysiert und das Reaktionsgemisch dann mit 25proz. Schwefelsäure angesäuert. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, neutral gewaschen, getrocknet und das Xylol über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen bei ca. 80mm Druck abdestilliert. Aus dem gelben Rückstand gingen bei 80-90°/0,3 Torr 83.3 g Cyclodecanolon (49% d. Th.) als fast vollständig erstarrendes Öl über.

c) Cyclodecanon

Unter Anlehnung an K. ZIEGLER²⁶ wurde das Cyclodecanolon in der zweieinhalbfachen Gew.-Menge Eisessig gelöst, die zweieinhalbfache Gew.-Menge reiner Zinkwolfe hinzugegeben und unter ständigem Erhitzen auf dem Dampfbad mit einigen Unterbrechungen die siebeneinhalbfache Gew.-Menge reiner, konz. Salzsäure zugetropft. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mehrmals mit Äther extrahiert, die ätherische Phase neutral gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Die Destillation des Rückstands über eine Kolonne ergab einen Vorlauf von Cyclodecan (Sdp.₁₀ 68-98°) und Cyclodecanon (Sdp.₁₀ 98-103°). Die Hauptfraktion (Sdp.₁₀ 101°) erstarrte bei Raumtemperatur. Ausbeute 72% d. Th.

d) Cyclodecanol

Die Reduktion wurde mit Lithiumalanat in der üblichen Weise durchgeführt. In die nächste Stufe wurde das Rohprodukt eingesetzt.

e) Cyclodecylchlorid

Darstellung analog Cycloheptylchlorid. Die Aufarbeitung musste schnell und vorsichtig geschehen, da Cyclodecylchlorid sehr leicht hydrolysiert. Ein starker Eliminierungsanteil liess sich jedoch nicht vermeiden. Bei der Destillation über eine Kolonne gingen 73% d. Th. Cyclodecen bei 35-45°/0,35 Torr und 24% Cyclodecylchlorid bei 70-81°/0,35 Torr (Hauptmenge bei 77-78°) über.

f) Cyclodecan-carbonsäure

Das Verfahren lehnt sich an eine Vorschrift von L. ZIRNGIBL zur Carboxylierung von Lithiumphenyl ²⁷ an. Cyclodecylchlorid wurde in ähnlicher Weise wie die niederen Ringhomologen in die Grignard-Verbindung übergeführt. Da jedoch die Reaktion sehr schlecht ansprang, musste man etwa 15 g des Chlorids mit dem zweifachen Volumen Äther vorlegen.

Ein 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr wurde mit Stickstoff gespült, dann mit 200 ccm Petroläther beschickt und mit Trockeneis/Tri gekühlt. Nach Zugabe von möglichst wasserhautfreien Trockeneisstücken wurde die Grignard-Lösung mit Stickstoff in den Tropftrichter gedrückt und dieser sofort mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossen. Während des anschliessenden Eintropfens der Grignard-Lösung wurde das Trockeneis gelegentlich ersetzt.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Carbonsäure bei 148.5-149.5/4 Torr destilliert. Ausbeute 40%.

g) Cyclodecylmethanol

Cyclodecylmethanol wurde aus der unveresterten Cyclodecan-carbonsäure durch Reduktion mit Lithiumalanat in üblicher Weise dargestellt. Farbl. Öl mit Sdp. ₁₀ 135-136° und $n_D^{20} = 1.4914$. Ausbeute 77,5% d. Th.

(B 4) 3.645 mg Substanz, 10.323 mg CO₂, 4.240 mg H₂O

C₁₁H₂₂O (170.3) Ber. C 77.58 H 13.02

Gef. C 77.29 H 13.01

3,5-Dinitrobenzoat: 400 mg Cyclodecylmethanol wurden in 3.0 ccm reinem, trockenem Pyridin gelöst, die Lösung mit 750 mg 3,5-Dinitro-benzoylchlorid versetzt und 5 Min. am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde heiss in Wasser gegossen, durch Anreiben kristallisiert, abfiltriert und nacheinander mit Soda-Lösung und Wasser gewaschen. Aus Methanol kamen farbl. Kristalle vom Schmp. 67,5°.

(B 2) 3.528 mg Substanz 7.619 mg CO₂, 2.100 mg H₂O

3.081 mg Substanz 0.216 ccm N₂, 21° 720 Torr

C₁₈H₂₅O₆N₂ (365.4) Ber. C 59.17 H 6.895 N 7.67

Gef. C 58.93 H 6.66 N 7.71

h) Cyclodecylmethyl-tosylat

Cyclodecylmethyl-tosylat wurde wie die niederen Ringhomologen dargestellt. Das Produkt kristallisierte nicht, $n_D^{20} = 1.5217$.

5. Cyclopentadecylmethyl-tosylat

a) Versuche zur Darstellung von Cyclopentadecan-carbonsäure

Darstellung von Cyclopentadecylchlorid mit Thionylchlorid:

2.0 g Cyclopentadecanol in 5.0 ccm Chloroform wurden unter Eiskühlung mit 1.1 g Thionylchlorid (105 Mol-%) in 5.0 ccm Chloroform tropfenweise versetzt. Anschliessend wurde 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und wie S. 47 aufgearbeitet. Auf 0.9 g Olefin folgten 0.15 g Chlorid (7% d. Th.) mit Sdp._{0.7} 106-112°. Der Rest bestand aus nichtumgesetztem Alkohol.

Arbeitete man durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum auf, erhöhte sich die Ausbeute an Chlorid auf 28%.

Es stellte sich heraus, dass das Cyclopentadecylchlorid schon beim Stehen spontan HCl abspaltet.

Die Überführung in die Grignard-Verbindung mit anschliessender Carboxylierung gelang nicht.

b) Cyclopentadecanon aus Cyclopentadecanol nach OPPENAUER

45.6 g (0.20 Mol) Cyclopentadecanol und 685 g Cyclohexanon wurden in 1.5 Ltr. absol. Toluol gelöst. Nach Entfernung von Spuren Wasser durch Abdestillieren von 300 ccm Toluol liess ich während 30 Min. 42 g Aluminium-i-propylat in 400 ccm absol. Toluol eintropfen. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 Min. zum Sieden erhitzt, mit 70 ccm Eisessig versetzt und das Toluol bei vermindertem Druck über eine Kolonne abdestilliert. Nachdem die Hauptmenge entfernt war, wusch man mehrere Male mit Wasser und destillierte langsam über eine Kolonne, zuletzt im Ölpumpenvakuum. Als der Siedepunkt auf 120°/0.22 Torr stieg, wurde die Destillation in einem Schwertkolben fortgesetzt. Aus dem Vorlauf liessen sich über das Semicarbazon einige weitere Gramm Cyclopentadecanon isolieren. Bei 130-137°/1 Torr gingen 38 g erstarrendes Cyclopentadecanon (84% d. Th.) über.

Das Semicarbazon wurde in wässrigem Alkohol mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat dargestellt und zeigte Schmp. 179-182° nach zweimaligem

Umkristallisieren aus Alkohol.

c) Glycidester-Synthese mit Cyclopentadecanon und Chloressigester

Vorversuche mit Cyclooctanon ergaben, dass Kalium-t-butylat ein geeigneteres Kondensationsmittel als Natriumäthylat ist und dass man vorteilhaft in Benzol als Lösungsmittel arbeitet. Die Vorschrift lehnt sich an die Darstellung von α -Tetralyl-aldehyd nach G. SEIDL¹³ an.

Von einer Lösung von 20 g Exalton und 18.3 g Chloressigester (166 Mol-%) in 200 ccm absol. Benzol wurden 140 ccm Benzol abdestilliert und zum Rückstand unter Eiskühlung eine Lösung von 5.9 g Kalium (166 Mol-%) in 13.5 ccm t-Butanol zutropft. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen, wurde dann in Wasser eingegossen und mit Benzol extrahiert. Aus der neutral gewaschenen und getrockneten organischen Phase wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Stehenlassen über Nacht mit 60 ccm 20proz. methanolischer Kalilauge verseift. Arbeitete man das Reaktionsgemisch dann auf saure und neutrale Bestandteile auf, so erhielt man 1 g neutrale Bestandteile (im wesentlichen nicht umgesetztes Exalton) und 11 g freie Glycidsäure. Rohausbeute 98%, auf verbrauchtes Exalton bezogen.

5.0 g rohe Glycidsäure wurden mit einer Spatelspitze Kupferpulver versetzt und im Hochvakuum auf 150° erhitzt. Dabei destillierte 1.4 g Cyclopentaderyl-formaldehyd ab. Sdp.₀ 130-135° (Bad). Ausbeute 33% d. Th.

Bei gelinderem Erhitzen mit anschliessender Destillation wurden schlechtere Ausbeuten erreicht.

Darstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazon: 100 mg des Aldehyds wurden in Äthanol mit dem schwefelsauren Reagens kurz erhitzt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dreimal aus Äthanol mit wenig Benzol umkristallisiert. Rechteckige orangefarbene Blättchen vom Schmp. 171-172°.

(B 5)	3.625 mg Substanz, 8.450 mg CO ₂ , 2.730 mg H ₂ O,
	3.351 mg Substanz, 0.421 ccm N ₂ , 25°, 715 Torr
C ₂₄ H ₃₆ O ₄ N ₄	(420.6) Ber. C 63.13 H 8.19 N 13.38
	Gef. C 63.14 H 8.36 N 13.54

Das auf üblichem Wege dargestellte Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 122°.

d) Cyclopentadecyl-methanol

Die Reduktion des Aldehyds wurde in üblicher Weise mit Lithiumalanat durchgeführt und das Rohprodukt über das 3,5-Dinitro-benzoat gereinigt. Dazu löste man den Alkohol in der sechsfachen Gew.-Menge Pyridin, fügte einen ca. 30proz. Überschuss von 3,5-Dinitro-benzoylchlorid hinzu und erhitze 5 Min. auf dem Wasserbad. Man goss dann das Reaktionsprodukt in Wasser und wusch das abgesaugte Kristallisat mit Soda-Lösung und Wasser. Aus Äthanol kamen farbl. Spiesse mit Schmp. 102-103°.

(B 7)	3.592 mg Substanz, 8.360 mg CO ₂ , 2.570 mg H ₂ O;
	4.079 mg Substanz, 0.245 ccm N ₂ , 24°, 716 Torr.
C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₆	(412.55) Ber. C 63.57 H 7.89 N 6.45
	Gef. C 63.51 H 8.00 N 6.50

Die Spaltung zurück zum Alkohol erfolgte durch dreistdg. Kochen mit der zehnfachen Gew.-Menge 0.5n methanol. Natronlauge. Das Rohprodukt wurde in das Tosylat übergeführt.

e) Cyclopentadecylmethyl-tosylat

Das Tosylat wurde wie üblich dargestellt (Ausbeute 61%) und schmolz bei 35°.

6. Vergleichssubstanzen

a) 1-Methyl-cyclohexanol

Aus Cyclohexanon und Methyl-magnesiumjodid.

b) 1-Methyl-cyclohexen

1-Methyl-cyclohex-1-en liess sich aus 1-Methyl-cyclohexanol-(1) durch Destillation mit Kaliumbisulfat gewinnen.

c) Cyclohepten

Cyclohepten stellte man durch Destillation mit Kaliumbisulfat aus Cycloheptanol dar.

7. 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat

a) Versuch zur Darstellung von α -d-Cyclohexan-carbonsäure durch Austausch mit schwerem Wasser

Cyclohexan-carbonsäure ²⁸ wurde mit Kalilauge genau neutralisiert, die Lösung des Salzes eingedampft und der Rückstand im Exsikkator getrocknet.

580 mg des Kaliumsalzes wurden mit 850 mg wasserfreiem Kaliumhydroxid in 4,6 g 93proz. Deuteriumoxid gelöst und 8 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. (Im Reaktionsmedium ist das Verhältnis von D : H bei Berücksichtigung der KOH 8,1 : 1.) Die Aufarbeitung ergab 350 mg Cyclohexan-carbonsäure mit einem D-Gehalt, der einem 34,1proz. Austausch von α -Wasserstoff entspricht.

Deuteriumbestimmung: Alle Deuteriumbestimmungen wurden durch Bestimmung der Tropfenfallgeschwindigkeit ²⁹ ausgeführt.

b) α -Bromcyclohexan-carbonsäureäthylester

Der Arbeitsgang lehnt sich an eine Vorschrift zur Darstellung von α -Bromisobuttersäurebromid an ³⁰.

In einem 250 ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler versehen war, wurden 50 g Cyclohexan-carbonsäure und 5,8 g roter Phosphor vorsichtig mit 157 g Brom versetzt (eventuell Kühlen !). Danach steigerte man die Temperatur langsam auf 100° und hielt sie 4 Stdn.

Nach Erkalten wurden Bromwasserstoff und überschüssiges Brom so gut wie möglich abgezogen, dann unter Kühlen 85 ccm Äthanol zugetropft und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Nach Neutralwaschen und Trocknen dampfte man den Äther ab und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Bei 105-107°/9,5 Torr wurden 85 g farbl. Destillat (92% d. Th.) erhalten.

c) α -d-Cyclohexan-carbonsäureäthylester

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden 50 g α -Bromcyclohexan-carbonsäureäthylester und 38 g Deutero-essigsäure ^{†)} unter starkem Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit mit 25 g Zinkstaub in kleinen Portionen behandelt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

^{†)} Deutero-essigsäure wurde dargestellt, indem die berechnete Menge Deuteriumoxid in essigsäurefreiem Acetanhydrid unter Rühren bei 60° eingetropft wurde.

Am nächsten Tag wurde filtriert, der Rückstand gut mit Äther gewaschen, die vereinigten Filtrate nacheinander mit Wasser, Bicarbonat-Lösung und wieder Wasser gewaschen und getrocknet. Dann konnte der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert werden, Sdp.₁₃ 85-86°; Ausbeute 21 g (62% d. Th.).

Eine Wiederholung des Versuches mit einem grösseren Überschuss Zink/Essigsäure (75 g Zinkstaub und 150 g Deuteroessigsäure) lieferte eine höhere Ausbeute (86% d. Th.), jedoch enthielt das Produkt weniger Deuterium (72%+).

d) 1'-d-Cyclohexyl-methanol

Der Ester wurde mit Lithiumalanat reduziert: 87% mit Sdp.₁₁ 78-80°,

$$n_D^{20} = 1.4603$$

Deuteriumgehalt in der 1'-Stellung: 78.8%

e) 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat

Darstellung wie üblich.

8. 1'-d-Cyclooctylmethyl-tosylat

a) Cyclooctan-carbonsäure

Die Darstellung von Cyclooctan-carbonsäure erfolgte auf dem gleichen Weg wie die der Cyclodecan-carbonsäure. Sdp.₁₀ 148.5°, Ausbeute 45% d. Th., bezogen auf Cyclooctylchlorid.

b) Versuche zur Darstellung von Cyclooctan-carbonsäure durch Carbonylierung von Cycloocten

Eine kurze Notiz von KOCH u. HAAF ³¹ zeigte die Möglichkeit auf, die nicht unbedeutende Menge des als Nebenprodukt entstandenen Cyclooctens in Cyclooctan-carbonsäure zu überführen, und zwar durch Anlagerung von Kohlenoxid und Wasser mittels Ameisensäure und konz. Schwefelsäure.

+) Deuterium-Bestimmung hier auf dem Wege der quantitativen IR-Spektroskopie; CD-Bande bei 2130 cm⁻¹, Lösungsmittel war Tetrachlorkohlenstoff.

$$c = 93.9 \text{ mg Subst. (78.8\% D) in 2 ccm CCl}_4, \log I_O/I_D = 0.0655$$

$$c = 151.3 \text{ mg Subst. (78.8\% D) \quad " \quad " \quad \log I_O/I_D = 0.0985}$$

$$c = 151.2 \text{ mg Subst. (x \% D) \quad " \quad " \quad \log I_O/I_D = 0.0910}$$

~ 72 %

Die Tabelle 14 gibt Ansätze und Bedingungen wieder. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und die ätherische Phase mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung behandelt. Letztere wurde abgetrennt, wieder angesäuert, die Carbonsäure mit Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet. Der Rückstand ging bei der Destillation im Mikrokölbchen bei Sdp.₁₇ 140-143° (Bad) über. Roh-Schmp. etwa 40°.

Versuche, ein Amid darzustellen, ergaben kein kristallines Produkt. Da eine Ausarbeitung der Methode zu weit vom Thema abgeführt hätte, wurden die Reaktionsprodukte nicht weiter untersucht.

Tabelle 14

Versuche zur Carbonylierung von Cycloocten

Nr.	Cycloocten	Schwefelsäure	Ameisensäure	Reaktionsbeding.		Ausbeute
	g	g	g	h	°C	g
1	1.1	3	1.4	$\frac{1}{2}$ 2 $\frac{1}{2}$	20 40	wenig
2	2.2	12	6	3 2	40 80	1.1
3	2.2	18	8	3	65	1
4	6.6	36	18	2 2	40 50	2.5
5	18	50	35	3 1 2	40 60 80	3.2

c) α -Bromcyclooctan-carbonsäureäthylester

60 g Cyclooctan-carbonsäure und 5.8 g roter Phosphor wurden mit 155 g Brom wie Cyclohexan-carbonsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Destillation über eine Kolonne trat etwas Bromwasserstoff-Abspaltung ein. Bei 140-143°/10 Torr gingen 73 g (72% d. Th.) über.

d) α -d-Cyclooctan-carbonsäureäthylester

70 g α -Brom-cyclooctan-carbonsäure-äthylester wurden mit 49 g Deutero-essigsäure und 35 g Zinkstaub wie der analoge Sechsring reduziert. Bevor über Nacht gerührt wurde, wurden weitere 20 ccm Deutero-essigsäure hin-

zugefügt. 42 g farbl. Öl (86% d. Th.) vom Sdp.₁₀ 108-110°.

e) 1-d-Cyclooctyl-methanol

Die Reduktion des Esters mit Lithiumalanat ergab ein farbl. Öl vom Sdp.₁₀ 108-110°. Ausbeute 94% d. Th., n_D^{20} 1.4791

Deuteriumbestimmung: 84.5%.

f) 1-d-Cyclooctylmethyl-tosylat

Dieses Tosylat wurde wie beschrieben dargestellt und bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Es war wie das undeuterte nur unterhalb 0° kristallin und bei Raumtemperatur halbfest.

II. DIE MESSUNG DER FORMOLYSE-GESCHWINDIGKEITEN DER CYCLOALKYLMETHYL-TOSYLATE

A. Titration von p-Toluolsulfonsäure in Eisessig bei Gegenwart von Ameisensäure

Die Verfolgung von Formolysen geschieht am besten durch Bestimmung der freigesetzten p-Toluolsulfonsäure. G. SEIDL¹³ bediente sich der Messung der Leitfähigkeit. Diese Methode wird jedoch von bescheidenen Mengen Wasser empfindlich beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionstemperaturen von 55 bis 75° gewählt. In diesem Bereich spielt die Ameisensäurezersetzung bereits eine grosse Rolle, zumal auch die Halbwertszeiten bis zu 20 Stdn. betragen.

Die Toluolsulfonsäure liess sich in Eisessig mit einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig in Gegenwart von Bromphenolblau als Indikator titrieren. Bei Gegenwart von Ameisensäure ist der Umschlagpunkt jedoch nicht mehr scharf.

S. WINSTEIN u. H. H. MARSHALL¹⁸ haben in diesem Fall die potentiometrische Titration mit Erfolg angewendet; diese wurde in der vorliegenden Arbeit abgewandelt benutzt.

Dazu wurden in einem 100-ccm-Becherglas ca. 25 ccm wasserfreie Essigsäure vorgelegt, 5 ccm der zu titrierenden Lösung zugegeben und das Titriergut mittels eines Teflon-Rührmagneten gerührt. Verwendet wurde eine Einstab-Messkette mit Glas- und Normal-Kalomel-Elektrode. Für die Spannungsmessung erwies sich ein Potentiometer der Fa. WTW als unzweckmässig. Es machte eine auch von WINSTEIN verwendete Spannungsteilerschaltung notwendig, die zu

empfindlich gegen Störungen aller Art war. Bei dem Gerät der Fa. PUSL lässt sich jedoch die Eichung so weit verstellen, dass man ohne Spannungsteilerschaltung im Ablesebereich arbeiten kann. Da der Äquivalenzpunkt ausschliesslich nach der Differenzenmethode bestimmt wurde, ist der absolute p_H -Wert gleichgültig.

Neben der Glaselektrode wurde ein ausgezogenes Glasrohr in das Messgefäss eingeführt, durch das mittels einer Kolbenbürette die Titrationslösung zugegeben wurde. Man verwendete $n/20$ Natriumacetat-Lösung in wasserfreiem Eisessig [†]).

Bei der Titration gab man jeweils 0.02 ccm Basenlösung zu und notierte den abgelesenen p_H -Wert. Auftragen der Differenzen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ablesungen gegen die insgesamt zugegebene Menge Lösung ergab eine Kurve mit deutlichem Maximum am Äquivalenzpunkt. Abb. 6 zeigt ein Beispiel.

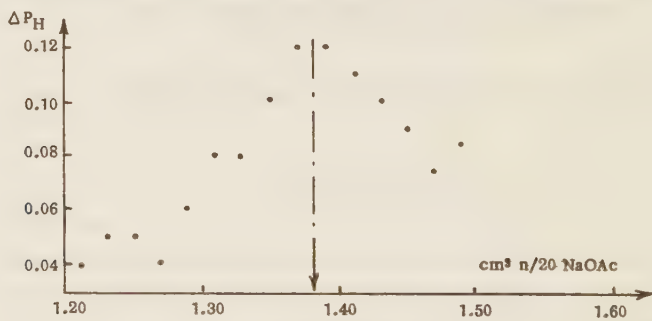


Abb. 6

Der Fehler bei Probetitrationsen betrug $\pm 1\%$. Das Maximum ist umso weniger scharf, je wasserhaltiger das Titriergut ist.

B. Die Durchführung der Kinetiken

Die zur Kinetik verwendete reine Ameisensäure mit d^{20}_4 1.2176 entspricht einem Gehalt von 97.5% ¹³.

Etwa 1.5 mMol Tosylat wurden in einem 50 ccm-Messkolben eingewogen und bis einige cm unter der Marke mit vorthermostatisierter Ameisensäure gefüllt.

[†]) Dargestellt durch Auflösen der berechneten Menge getrocknetes Natriumcarbonat in Eisessig und Zugabe der nötigen Menge Acetanhydrid, um das entstandene Wasser zu binden.

Der mit einem Gummistopfen verschlossene Messkolben wurde in einem Thermostaten (Temperatur-Schwankungen $\pm 0,02^\circ$) gebracht, nach 10 Min. genau bis zur Marke aufgefüllt und weitere 15 Min. thermostatisiert. Während der Dauer zweier Halbwertszeiten pipettierte man 9 Proben zu je 5 ccm ab, gab sie in 25 ccm Eisessig und titriert~~te~~ wie unter A. Jede Kinetik wurde mindestens einmal wiederholt.

C. Die Auswertung der Messergebnisse

1. Die Berechnung der RG-Konstanten

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte graphisch durch Auftragen der Grösse

$$\ln \frac{c_\infty - c_1}{c_\infty - c_n} \quad \text{gegen} \quad t_n - t_1.$$

Dabei bedeuten:

t_n	Reaktionszeit ⁺⁾ bei Probeentnahme
c_n	Titrationsergebnis der n-ten Probe
c_1	Titrationsergebnis der 1-ten Probe
c_∞	Endwert, berechnet aus der Einwaage.

Dabei ergibt sich eine Gerade mit der Steigung k , welche die RG-Konstante darstellt.

Die Werte sind mit einem Fehler von etwa 1% behaftet.

2. Berechnung der ARRHENIUS- u. EYRING-Parameter

Die Aktivierungsenergie wurde graphisch durch Auftragen der Grösse $\log k_i$ gegen $1/T_i$ bestimmt.

$$E_A = -4,574 c,$$

wenn c die graphisch bestimmte Steigung bedeutet.

k_i ist der k -Wert bei der Temperatur T_i ; T_i in $^\circ\text{Kelvin}$.

Der Fehler beträgt etwa $\pm 0,3$ kcal.

⁺⁾ Nullpunkt der "Reaktionszeit" völlig beliebig, da nur Ausdrücke $t_n - t_1$ auftreten.

Für log A gilt

$$\log A = \log k_{65,00} + \frac{E_A}{4.574 \cdot 338.16}$$

$\Delta H^\ddagger$ wurde berechnet nach

$$\Delta H^\ddagger = E_A + \frac{4.574 T_1 T_2 (\log T_2 - \log T_1)}{T_2 - T_1}$$

($\Delta H^\ddagger$ und E_A in cal)

Der Fehler beträgt wie bei $E_A \pm 0.3$ kcal.

Die Aktivierungsentropie wurde nach der Formel

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger}{T} + 4.574 (\log k_{65,00} - \log T - 10.32)$$

berechnet. Der zugehörige Fehler beträgt $\frac{\text{Fehler } E_A}{T} \sim \pm 1.0$ e. u.

3. Die Berechnung der k-Werte von deuterierten Tosylaten

Da die verfügbaren Tosylate nicht vollständig deuteriert waren, erfolgt deren Zerfall nach folgender Gleichung

$$c = c_\infty (1 - \gamma_H e^{-k_H t} - \gamma_D e^{-k_D t}),$$

c = Konzentration an p-TsOH

wobei γ_H und γ_D die Molenbrüche der H- und D-Verbindungen bedeuten. Wie leicht zu ersehen, ergibt die Auswertung im Diagramm log c gegen t keine Gerade mehr.

Folgende Methode der Auswertung erwies sich am einfachsten. Man ermittelte zunächst die RG-Konstante für die Solvolyse der nicht deuterierten Verbindung. Dann zog man von den gefundenen Titrationswerten der deuterierten Verbindung die für den Anteil der H-Verbindung berechneten Umsätze ab. Die so erhaltenen Differenzen entsprechen dem Zerfall der reinen deuterierten Substanz.

Beispiel: Kinetik Nr. 8

Tabelle 15

Meßwerte für Kinetik Nr. 8

Meßpunkt- Nr.	Zeit (Std.n.)	$c_{H,ber.}$ mMol	c_D mMol
0	0.00		
1	0.47	0.01	0.01
2	3.35	0.06	0.03 ⁵
3	8.35	0.17 ⁵	0.11
4	12.35	0.23 ⁵	0.14 ⁵
5	24.07	0.42	0.27
6	29.37	0.50 ⁵	0.33
7	33.63	0.56 ⁵	0.37 ⁵
8	48.68	0.72 ⁵	0.49 ⁵

$$c_{\infty} = 1.50 \quad k_{H, 65.02^{\circ}} = 0.744 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$\gamma_D = 0.788$$

$$\gamma_H = 0.212$$

Tabelle 15 gibt die zum Zeitpunkt t gemessenen Titrationswerte wieder.
 $c_{H,ber.}$ und c_D wurden nach den Gleichungen

$$c_{H,ber.} = c_{\infty} \gamma_H (1 - e^{-k_H t}),$$

$$c_D = c - c_{H,ber.}$$

berechnet.

Nun liess sich $\ln \frac{c_{\infty D} - c_{1D}}{c_{\infty D} - c_{nD}}$ mit $c_{\infty D} = \gamma_D c_{\infty}$ wieder gegen $t_n - t_1$ auftragen

und k_D graphisch bestimmen. In Abb. 7 sind sowohl für die unkorrigierten als auch die korrigierten Messwerte die Punkte für die Kinetik-Kurve eingezeichnet.

Man erkennt, dass für die unkorrigierten Werte drei Geraden mit abnehmender Steigung notwendig sind.

$\bigcirc \ln \frac{C_{D\infty} - C_{D1}}{C_{D\infty} - C_{Dn}}$
 $\triangle \ln \frac{C_{\infty} - C_1}{C_{\infty} - C_n}$

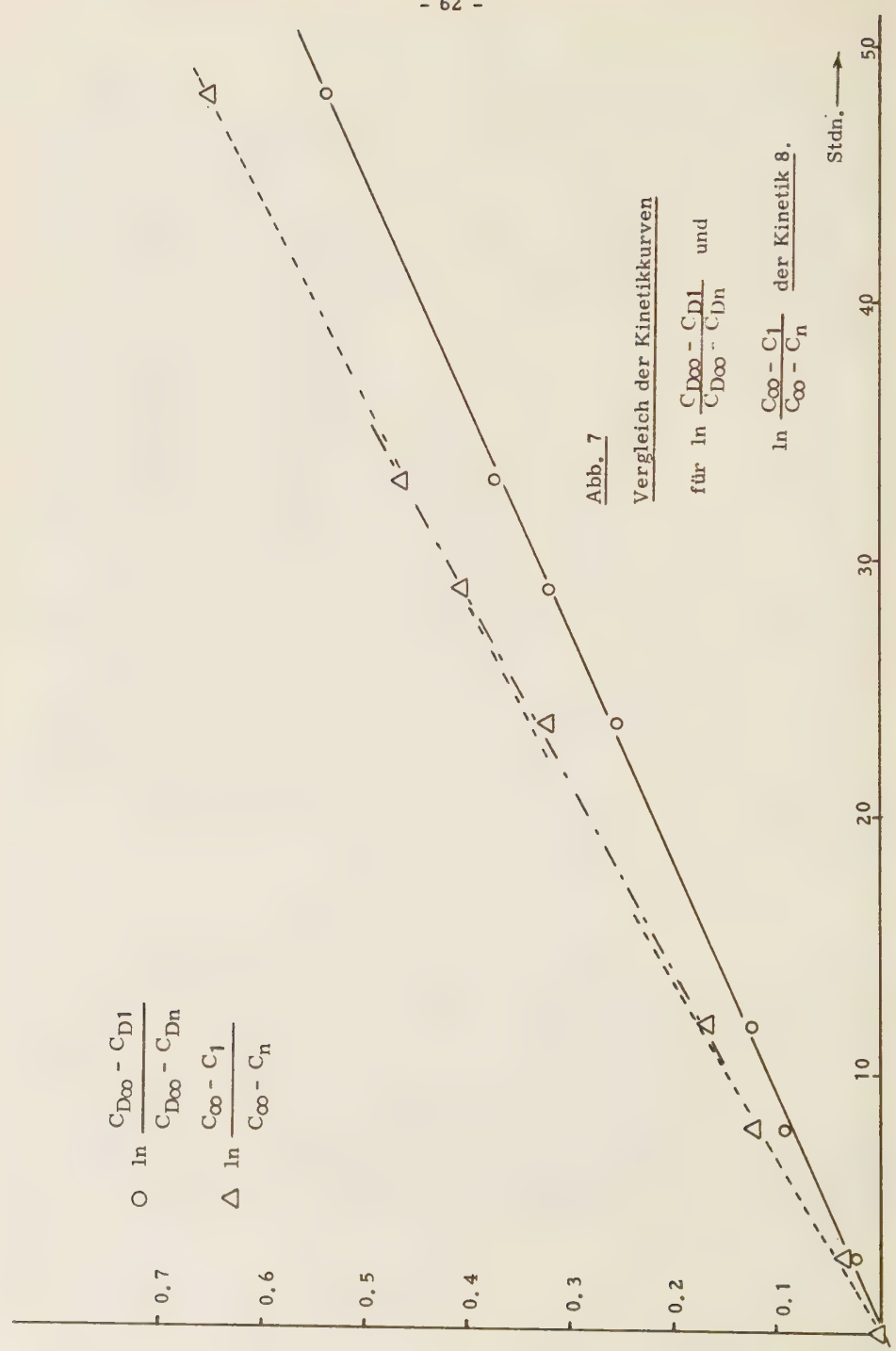


Abb. 7
 Vergleich der Kinetikkurven

für $\ln \frac{C_{D\infty} - C_{D1}}{C_{D\infty} - C_{Dn}}$ und

$\ln \frac{C_{\infty} - C_1}{C_{\infty} - C_n}$ der Kinetik 8.

Std. n. →

Folgender Einwand kann gegen diese Auswertung erhoben werden: Bei der normalen Reaktion erster Ordnung ist die Kenntnis der realen Anfangszeit t_0 entbehrlich. Die Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit bringt es mit sich, dass sich die Konzentrations-Zeit-Kurve von einer willkürlich gewählten Anfangszeit aus auswerten lässt. Dagegen entspricht die Solvolyse der teildeuterierten Verbindung dem Nebeneinander zweier Reaktionen erster Ordnung; nur zur realen Anfangszeit sind die Molenbrüche der deuterierten (γ_D) und nicht deuterierten (γ_H) Verbindungen bekannt. Hier ist also die Kenntnis des echten t_0 unerlässlich. Der t_0 -Wert ist aber weniger genau bestimmbar, da er infolge Temperaturinkonstanz beim Lösen des Tosylates etwas "verschmiert" wird. Diese Störung ist aber nicht so ernsthaft; offensichtlich erfolgt die Thermostatisierung ausreichend schnell. Die Werte c_H ber. ändern sich praktisch nicht, wenn man t_0 um 10 Min. variiert. Die c_H ber. für die ersten Titrationswerte sind nämlich so gering, dass sie in der Nähe der Titrationsfehler liegen und bei den letzten Werten (nach vielen Stdn.) fällt eine Zeitdifferenz von 10 Min. nicht mehr ins Gewicht. Das Fehlermaximum liegt bei den mittleren Werten; prüft man jedoch probeweise nach, so bleibt der Fehler auch hier innerhalb des Titrations-Fehlers.

D. Meßergebnisse.

=====

1.) Cyclohexylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹
-----	----------	-------------------------------------

1	64.99	0.740
2	65.03	0.747
3	70.08	1.305
4	70.08	1.307
5	74.81	2.17
6	74.81	2.18

k_{65.00} (aus Nr. 1 u. 2) 0.742⁵ 10⁻⁵ sec⁻¹

2.) Cycloheptylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹
-----	----------	-------------------------------------

9	55.03	1.454
10	55.03	1.462
11	65.06	4.650
12	65.06	4.625
13	74.96	13.26
14	74.96	13.27

k_{65.00} (aus Nr. 12) 4.595 10⁻⁵ sec⁻¹

3. Cyclooctylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹

15	55.04	2.08
16	55.04	2.065
17	65.00	6.22
18	65.00	6.20
19	74.99	17.17
20	74.99	17.17

k_{65.00} (aus Nr. 17 u. 18) 6.21 10⁻⁵ sec⁻¹

4. Cyclodecylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹

24	54.96	2.195
25	54.96	2.166
26	64.99	6.67
27	64.99	6.67
28	75.01	18.95
29	75.01	18.47

k_{65.00} (aus Nr. 26 u. 27) 6.68 10⁻⁵ sec⁻¹

5.) Cyclopentadecylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹
30	64.98	2.54
31	64.98	2.55 ⁵
32	70.03	4.57
33	70.03	4.49
34	75.00	7.78
k _{65.00}	(aus Nr. 30 u. 31)	<u>2.55 10⁻⁵ sec⁻¹</u>

6.) 1'd-Cyclohexylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹
7	65.02	0.3108
8	65.02	0.3114
k _{65.00}	(aus Nr. 7 u. 8)	<u>0.3104 10⁻⁵ sec⁻¹</u>
k _H /k _D	2.39 ± 2 %	

7.) 1'd-Cyclooctylmethyl-tosylat

Nr.	Temp. °C	k 10 ⁵ sec ⁻¹
21	65.01	4.135
22	65.01	4.135
23	64.94	4.04
k _{65.00}	(aus Nr. 21 - 23)	<u>4.13 10⁻⁵ sec⁻¹</u>
k _H /k _D	1.50 ± 2 %	

III. DIE ANALYSE DER FORMOLYSEN-PRODUKTE

A. Arbeitsvorschrift und Resultate

15-30 mMol wurden in einem Rundkolben, nach Zugabe der angegebenen Menge wasserfreien Natriumformiats ⁺) mit der 20fachen Gew.-Menge Ameisensäure ⁺⁺) versetzt und während der Dauer der Reaktion an einem mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossenen Rückflusskühler erhitzt.

Zur Aufarbeitung goss man das Reaktionsprodukt in Wasser, ätherte mehrmals aus und wusch die vereinigten ätherischen Phasen nacheinander zweimal mit Wasser, n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und wiederum mit Wasser. Nun destillierte man das Lösungsmittel über eine Kolonne ab, versetzte den Rückstand mit 2,5 ccm 5proz. methanolischer Kalilauge pro mMol eingesetztes Tosylat und liess über Nacht stehen, um die entstandenen Ameisenester zu verseifen.

Am nächsten Tag wurde mit Wasser aufgenommen, mehrmals mit Äther extrahiert, die ätherische Phase mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet. Nun destillierte man den Äther über eine Kolonne langsam ab. Der Rückstand wurde schliesslich in einem Mikrokölbchen, dessen Rohr so gebogen war, dass mit Kältemischung gekühlt werden konnte, im Wasserstrahlvakuum bis ca. 180° (Badtemp.) destilliert.

Die Formolysen sind mit Bedingungen und Ausbeute in Tab. 16 und 17 zusammengestellt.

Zur Analyse der Produkte diente ein Gaschromatograph PERKIN-ELMER mit Hitzdrahtdetektor und Wasserstoff als Trägergas. Als stationäre Phase wurden anfangs Dinonylphthalat (2m) bei 150° ⁺⁺⁺), später Flexol-Weichmacher (6m) bei 192° ⁺⁺⁺⁺) und Carbowax (6m) bei 180° ⁺⁺⁺⁺⁺) verwendet.

Die Retentionszeiten von 1-Methyl-cyclohexen, Cyclohepten, 1-Methyl-cyclohexanol, Cyclohexyl-methanol und Cycloheptanol wurden zum Vergleich bestimmt. Chromatographiert man die Analysen unter gleichen Bedingungen, so lassen sich die Formolysen-Produkte den Vergleichssubstanzen zuordnen. Die qualitativen

⁺) Bei den ersten Formolysen wurde Natriumacetat verwendet.

⁺⁺) Es wurde die gleiche Ameisensäure wie bei den kinetischen Messungen verwendet.

⁺⁺⁺) PERKIN-ELMER, Bodenseewerk

⁺⁺⁺⁺) Beckmann, Flexol/8N8

⁺⁺⁺⁺⁺) Beckmann, Carbowax 4000-Dioleat } auf 40-60 mesh c-22 fire brick

Tabelle 16

Formolysen zur Produktanalyse
von Cyclohexylmethyl-tosylat.

Temp. 75° C

Nr.	mMol Tosylat	mMol Na- formiat	Dauer (Stdn.)	Nicht- ^{x)} umgesetzt. Tosylat	Destil- lat (g)	Aethyl- benzol/ Destillat
1	10.0	50.1	68	0.5 %	0.825	0.607
2	11.2	11.2	59	1.0 %	1.0992 ^{a)}	0.1640
3	11.2	11.2	137.5	0 %	1.5085 ^{b)}	0.1812
4	37.3	0	68	0.5 %	2.1	0.2612

Tabelle 17

Formolysen zur Produktanalyse
von 1'd-Cyclohexylmethyl-tosylat.
(72.2 % D in 1'-Stellung)

S p a l t e n w i e o b e n

5	11.2	11.2	137.5	1.0 %	1.4173 ^{c)}	0.1842
-	29.9	30.6	167	0.3 %	0.6	
-	10.4 ⁵⁾	10.5	116	1.6 %	0.75	
-	29.9	--	167	0.3 %	0.3	

^{x)} Berechnet aus RG-Konstante und Dauer der Reaktion

^{a)} Destillationsrückstand 0.1050 g

^{b)} " 0.2045 g

^{c)} " 0.1005 g

Tabelle 18

Qualitative Auswertung der Gaschromatogramme
(Dinonylphthalat, 150°, flow 3.5 Einh.)

Substanz	Retentionszeit (Min.)			Vergleichs- substz. ^{xx)}
	Formolyse - Nr. 1 ^{x)}	2	4	
?	(5.5)	(5.5)	(5.7 ⁵)	
1-Methylcyclohexen	8	8	8.5	7.7 ⁵
Cyclohepten	--	--	--	9
Aethylbenzol	16.5	16.2 ⁵	17	15.7 ⁵
1-Methylcyclohexanol	25.5	24.7 ⁵	26	24.5
Substanz A	--	34.2 ⁵	34.5	
Substanz B	--	(35.5)	37.5	
Cyclohexylmethanol	53.2 ⁵	53.2 ⁵	54	53.5
Cycloheptanol	--	--	--	56

^{x)} Werte korr., da Bedingungen leicht abweichen

^{xx)} Substanzen wurden einzeln vermessen

Werte in Klammern: sehr wenig

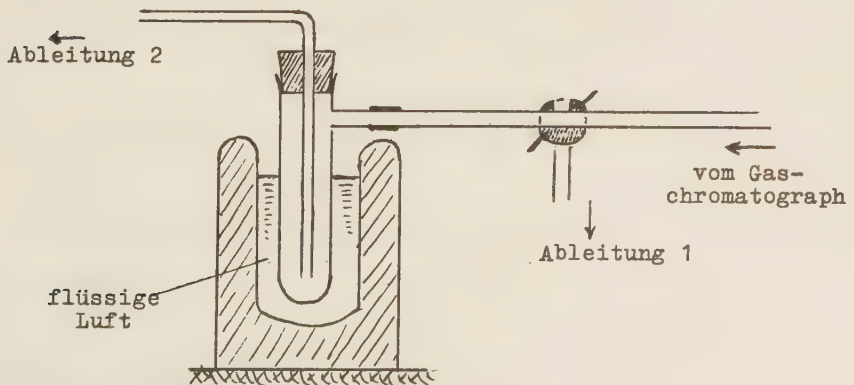


Abb. 8

Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Cyclohepten war nicht nachweisbar, Cycloheptanol höchstens zu 2% vorhanden.

B. Konstitutionsermittlung der Produkte A u. B

1. Reindarstellung von A

Das Produkt von Formolyse Nr. 2 wurde in 2-3 Chargen mittels Gaschromatographie bei 150° an einer präparativen Didecylphthalat-Kolonne (Stickstoff als Trägergas) getrennt. Die Substanz wurde in der in Abb. 8 wiedergegebenen Anordnung mit flüssiger Luft als Kühlmedium ausgefroren. Anschliessend nahm man, um von ausgefrorenem Wasser zu trennen, in Pentan auf, trennte, dampfte das Pentan wieder ab und destillierte den Rückstand im Mikrokölbchen.

Das Infrarot-Spektrum (Abb. 9) zeigt, dass es sich um einen Alkohol handelt.

2. Oxydation von Substanz A

Ein Teil der Substanz wurde in einigen ccm Pyridin gelöst, mit 2 Spatelspitzen Chromtrioxyd versetzt und 48 Std. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann versetzte man mit Wasser, extrahierte mit Pentan, wusch nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure, Bicarbonat-Lösung und wieder Wasser, verdampfte das Pentan und destillierte den Rückstand. Das Infrarot-Spektrum (Abb. 10) zeigt eine Ketonbande bei 1715 cm⁻¹. Cyclohexanon und seine Derivate weisen die Schwingung bei 1710 cm⁻¹ auf. Vergl. Spektrum Abb. 11.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde auf üblichem Wege dargestellt, viermal aus Äthanol und zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp.

134-135°. Lit.-Schmp. für die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone:

2-Methyl-cyclohexanon	135-136°	32
3- " "	162-165°	33
4- " "	128-131°	34

Der Misch-Schmp. der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von Substanz A und 2-Methyl-cyclohexanon lag bei 133-135°.

3. Konfigurationsbestimmung

Die Darstellung des 3,5-Dinitrobenzoats von Substanz A erfolgte auf üblichem Wege; das Reaktionsprodukt wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 94-95,5°. Zum Vergleich seien die Schmp. der beiden isomeren

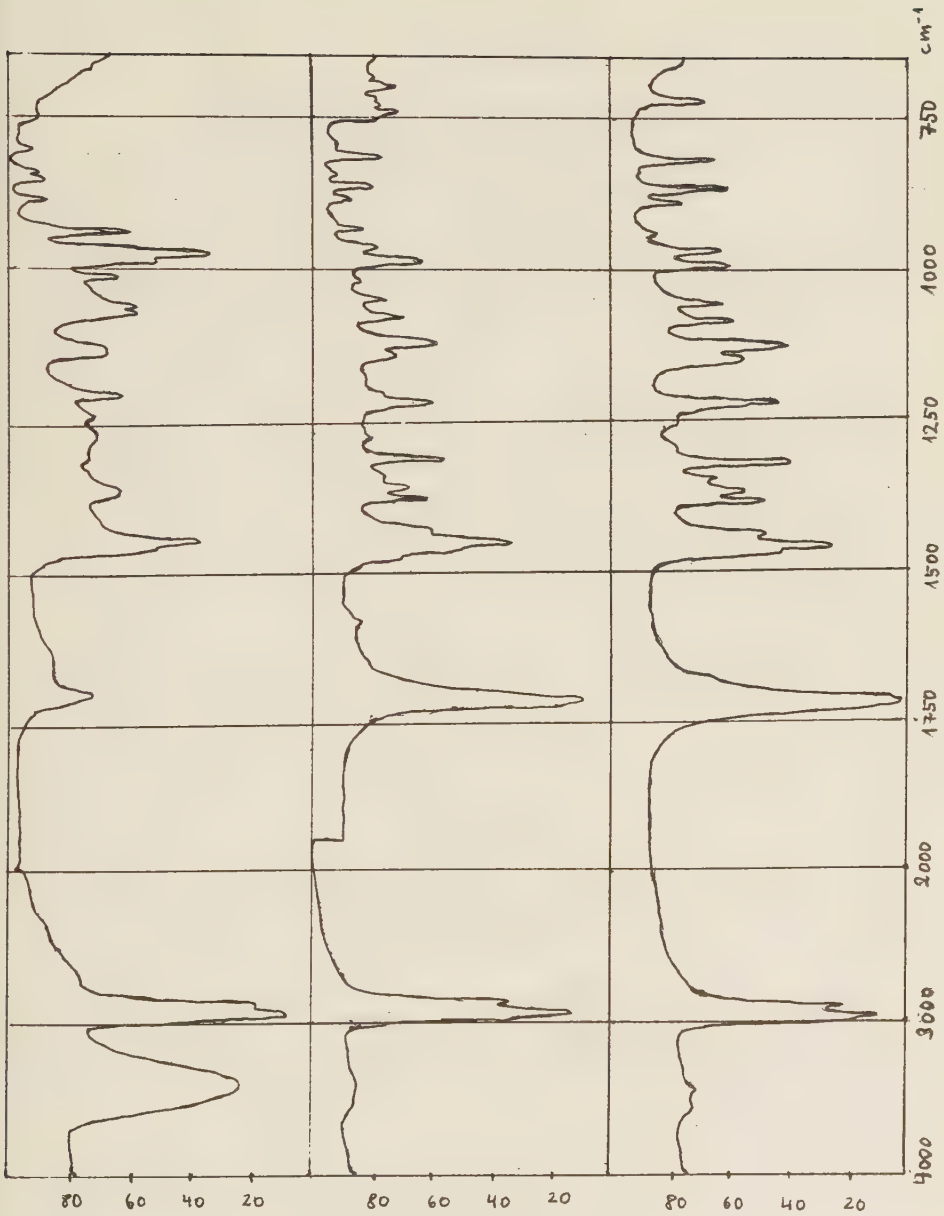


Abb. 9
Substanz A

Abb. 10
Substanz A, oxydiert

Abb. 11
2-Methylcyclohexanon

Tabelle 19

Gaschromatographische Identifikation
von Substanz B.
Retentionszeit in willkür. Einheiten
(6m-Flexol, 192⁰, 1 Atm.)

Substanz	Formolyse Nr. 4	Formolyse Nr.4, oxydt.	Vergl.- Substanzen
1-Methylcyclohexanol	19.4	19.5	
2-Methylcyclohexanon	--	22.3	22.6
3- "	--	24.4	24.7
2-Methylcyclohexanol	25.5	--	
4-Methylcyclohexanon	--	--	25.9
trans-3-Methyl- cyclohexanol	--	--	27.0
cis-3-Methyl- "	28.5	--	28.6
Cyclohexylmethanol	39.3	--	

Tabelle 20

1-Methyl-cyclohexen unter Formolysebedingungen
64 Stdn. bei 75⁰ C

Nr.	mMol Olefin	mMol Toluolsul- fonsäure	Ausbeute (g)
6	20	--	1.64
7	20	20	1.50

2-Methyl-cyclohexyl-3,5-dinitrobenzoate angeführt:

trans-Form	113-114°	35
cis-Form	97-98°	35

Misch-Schmp. mit der trans-Form: ab 70°

Misch-Schmp. mit der cis-Form: 93-95°.

cis-2-Methyl-cyclohexanol wurde aus der trans-Form durch Umkehrung der Konfiguration nach W. HÜCKEL u. K. HAGENGUTH ³⁶ bereitet.

4. Konstitutionsermittlung von Produkt B

Versucht man, Substanz B gaschromatographisch aus dem Reaktionsprodukt von Formolyse 4 abzutrennen, so erhält man ein Gemisch von Substanz A und B, da die Retentionszeiten zu eng beieinanderliegen und die Zonen in der präparativen Kolonne ineinander übergehen. (Die Gewinnung von Substanz A aus der Formolyse Nr. 2 war nur deshalb möglich, weil in diesen Reaktionsprodukten kein B auftritt.)

Das Infrarot-Spektrum des Gemisches von A und B ist in Abb. 12 wiedergegeben. Das Dinitrobenzoat kristallisierte nicht.

Man oxydierte das Produkt von Formolyse 4 mit Chromsäure in Pyridin wie bei Substanz A angegeben. Das Oxydationsprodukt wurde dann mit den drei isomeren Methyl-cyclohexanonon im Gaschromatographen verglichen. Tab. 19 zeigt das Ergebnis.

Die Retentionszeiten lassen somit ein Gemisch von 2- und 3-Methyl-cyclohexanon vermuten, während das 1-Methylcyclohexanol dem Angriff des Oxydationsmittels widerstand.

Daraufhin bereitete ich die cis- und trans-Form des 3-Methyl-cyclohexanols und verglich die Retentionszeiten mit der der Verbindung B. Dass es sich bei B um das cis-Isomere handelte, wurde durch den Vergleich der IR-Spektren (Abb. 12 u. 13) erhärtet.

5. Darstellung von cis-3-Methyl-cyclohexanol

m-Kresol wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Methanol vermischt und mit Raney-Nickel bei 160° und 100 Atm. vier Stdn. lang im Schüttelautoklaven hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert, das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit 2n-Natronlauge und Wasser gewaschen und destilliert. Dabei ent-

steht ein Gemisch der beiden Stereoisomeren.

Man oxydierte deshalb zum 3-Methyl-cyclohexanon, indem man den Alkohol in eine schwefelsaure Lösung von Natriumdichromat eintropfen liess. (Analog Darstellung von Menthon ³⁷.) Die Reduktion mit Lithiumalanat zurück zum Alkohol verläuft überwiegend stereospezifisch. Nach NOYCE ³⁸ entsteht dabei 92% der cis-Form. +) Das 3,5-Dinitro-benzoat wurde auf üblichem Wege dargestellt. Schmp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol; 96°. Lit. Schmp. für cis- und trans-Form ³⁹ werden mit 99° bzw. 110° angegeben. Der Alkohol zeigte für n_D^{20} 1,4558.

C. Verhalten von 1-Methyl-cyclohexen unter Formolyse-Bedingungen

Olefin und p-Toluolsulfonsäure wurden gemäss Tab. 20 eingewogen und mit der 20fachen Gew.-Menge Ameisensäure die angegebene Zeit erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Tosylaten.

Die Retentionszeiten der Reaktionsprodukte sind in Tab. 21 zusammengefasst und mit dem Reaktionsprodukt von Formolyse 4 verglichen.

D. Zur Formolyse von 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat

Trennt man das Produkt von Formolyse 5 mittels präparativer Gaschromatographie in zwei Fraktionen, von denen die erste die isomeren Methyl-cyclohexanole, die zweite nur Cyclohexyl-methanol enthält, so zeigt das Infrarot-Spektrum der ersten Fraktion nicht mehr die CD-Bande bei 2110 cm⁻¹ (Abb. 14), das der zweiten diese jedoch sehr deutlich (Abb. 15).

E. Quantitative Ergebnisse

1. Eich-Chromatogramme

Es wurden drei Eichgemische aus den zu bestimmenden Komponenten plus einer Eichsubstanz (Äthylbenzol) eingewogen, chromatographiert, die Flächen ausgeschnitten und ausgewogen ++). Man erhielt auf diese Weise die zu den betreffenden Substanzen gehörigen Flächen bezogen auf die Fläche der Eichsubstanz.

+) Man beachte, dass NOYCE noch die irrtümliche Konfigurationszuweisung SKITAs benützt. Vergl. dazu ³⁹.

++) Für spätere Arbeiten wurde ein Planimeter verwendet.

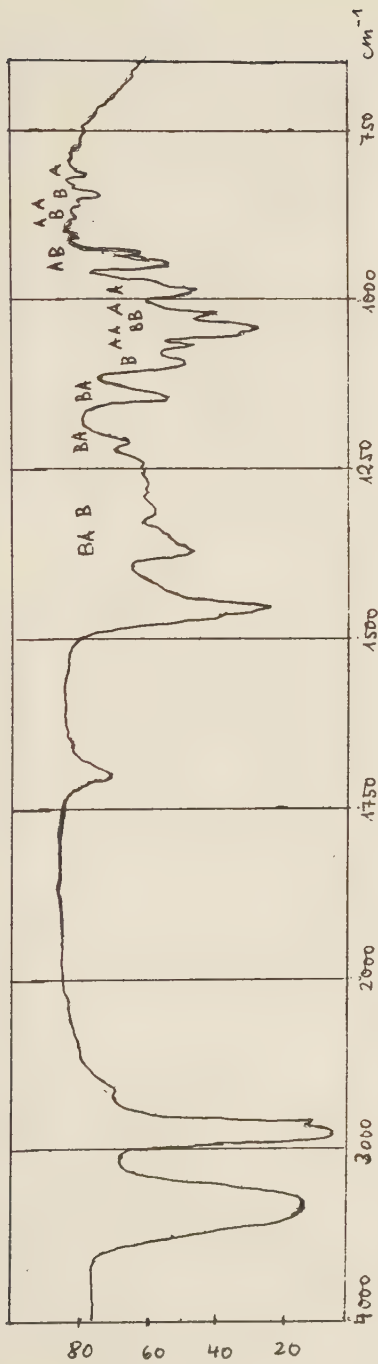


Abb. 12 Gemisch der Substanzen A u. B

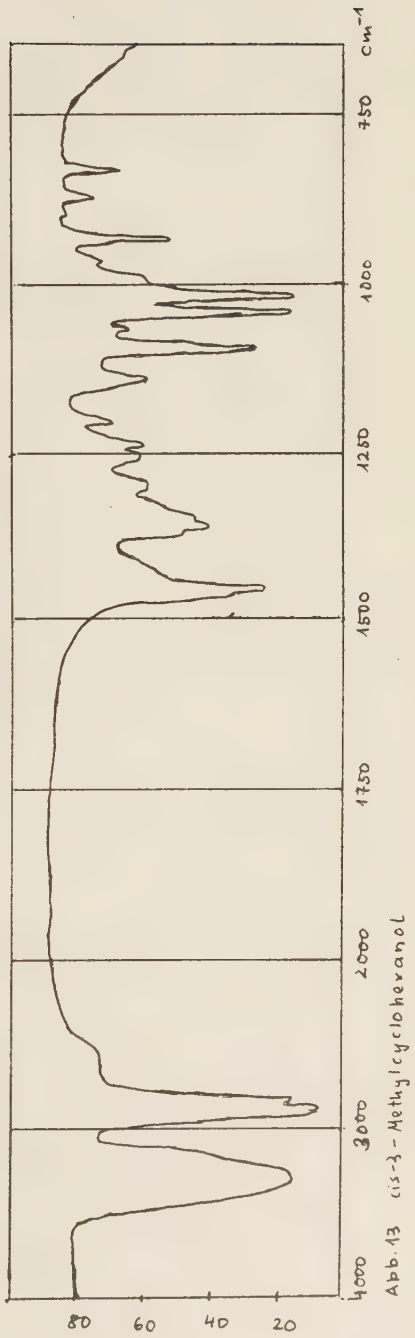
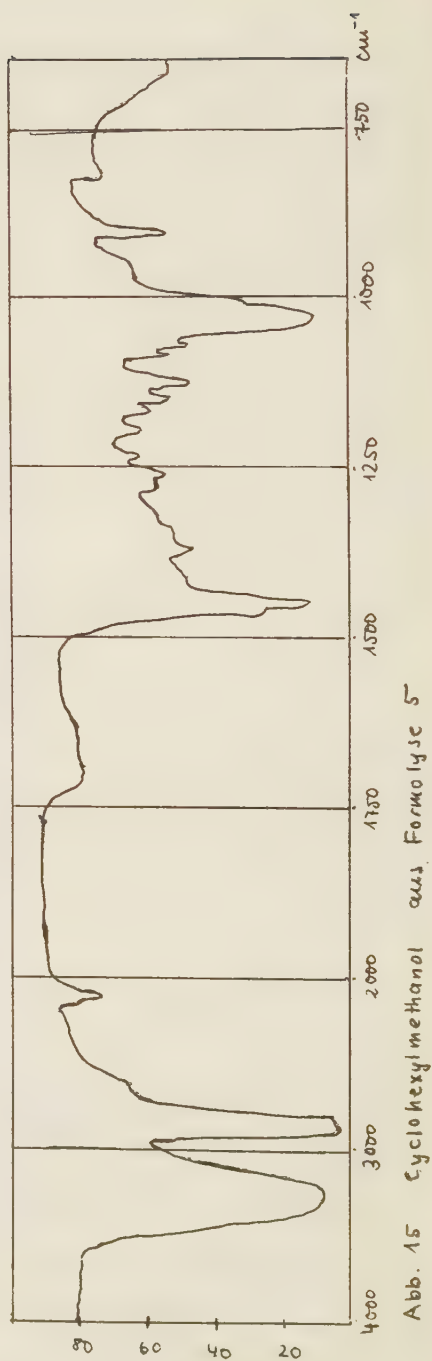
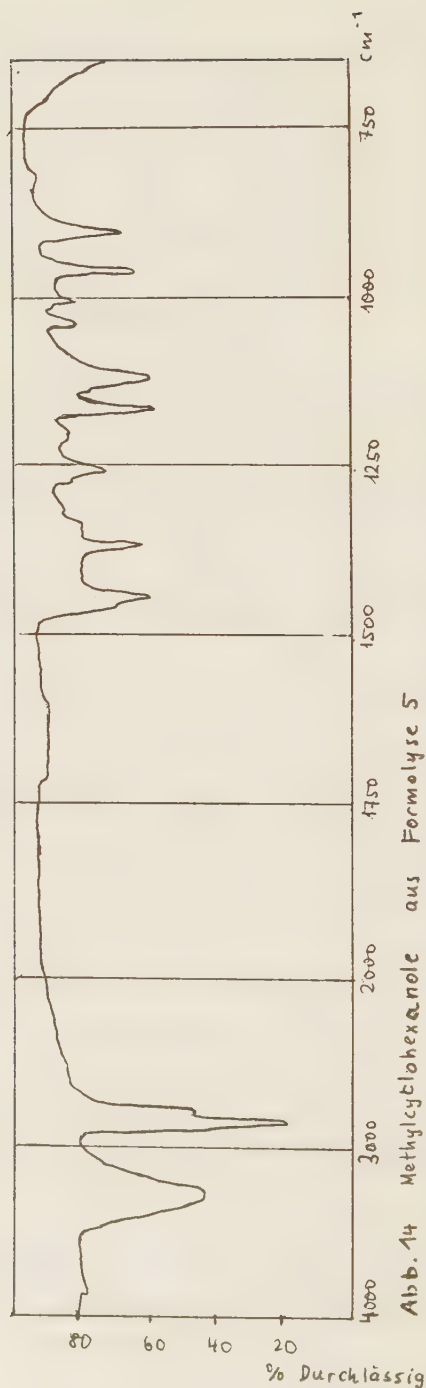


Abb. 13 cis-3-Methylcyclohexanol



Dividiert man die Einwaagen, bezogen auf Äthylbenzol = 1, durch die Flächen, bezogen auf Äthyl-benzol = 1, so erhält man Koeffizienten, mit denen man bei der Auswertung von Gaschromatogrammen die gemessenen Flächen multiplizieren muss, um die Mengen der Substanzen zu erhalten. Die Flächenkoeffizienten sind in Tab. 22 zusammengestellt.

2. Die Auswertung der Chromatogramme

a) Die Chromatogramme der Formolysen 1-5 mit Äthylbenzol

Die Auswertung der Chromatogramme ergibt Flächen, die in Tab. 23 enthalten sind.

Die Berechnung der Ausbeuten aus den gemessenen Flächen erfolgt nach folgender Formel:

$$A = F f_s \frac{\alpha B}{C M_s (1 - \frac{\beta}{100})} 100 - c_s \beta,$$

wobei

- A Ausbeute in Mol-% eingesetztes Tosylat
- F Fläche Substanz/Fläche Äthylbenzol im Chromatogramm (Tab. 23)
- f_s Flächenfaktor der Substanz (Tab. 22)
- α Menge Äthylbenzol/Menge Formolysenprodukt (Tab. 16 u. 17)
- M_s Molekulargewicht der Substanz
- B Ausbeute des betr. Versuches in mg
- C mMol eingesetztes Tosylat (Tab. 16 u. 17)
- β % nicht umgesetztes Tosylat (Tab. 16 u. 17)
- $c_s \begin{cases} = 1 \text{ bei Cyclohexyl-methanol} \\ = 0 \text{ bei anderen Substanzen} \end{cases}$

bedeuten.

Anwendung obiger Formel liefert die Ausbeuten der Formolysen Nr. 1-4 (s. Tab. 10 u. 11).

Für Formolyse 5 erhält man die Werte von Tab. 24 Spalte 1. Zur Berechnung der Solvolysen-Produkte reinen 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylates multipliziert man die Werte der Formolyse 3 mit $\frac{\% H}{100}$ und zieht das Produkt von den Werten in Tab. 24 Spalte 1 ab. Die Differenz wird durch $\frac{\% D}{100}$ dividiert und liefert die Werte von Tab. 11.

Tabelle 21

Gaschromatographische Analyse der
Reaktionsprodukte aus Methylcyclohexen
(Flexol, 6m, 192⁰, 1 Atm.)

Substanz	Retentionszeit (Min.)		
	Formolyse Nr.4	Formolyse Nr.6 x)	Formolyse Nr.7
1-Methyl-cyclohexen	8.0	--	8.7
1-Methyl-cyclohexanol	26.6	26.2	26.5
2- " - "	34.9	34.8	34.9
3- " - "	38.0	38.0	37.5
Cyclohexylmethanol	52.9	--	--

x) korr.

Tabelle 22

Flächenfaktoren für die quantitative
Auswertung von Gaschromatogrammen mit
Aethylbenzol als Bezugssubstanz

Substanz	Flexol	Carbowax (40)
Methylcyclohexen	1.028	1.017
1-Methylcyclohexanol	1.066	1.163
2- "	(1.102)	1.128
3- "	1.102	1.162
Cyclohexylmethanol	1.285	1.217

Tabelle 23

Flächen von Gaschromatogrammen,
bezogen auf Aethylbenzolfäche = 1.

Substanz	Formolyse Nr.				
	1 Flexol	2 Carbowax	3	4 Flexol	5 Carbowax
1-Methylcyclohexen	0.013	0.115	0.170	--	0.147
1-Methylcyclohexanol	0.897	1.38	0.354	0.186	0.630
2- "	} 0.028	1.015	0.349	0.703	0.467
3- "		0.130	0.160	1.734	0.096
Cyclohexylmethanol	0.229 ⁵	0.730	0.406	0.630	0.691

Tabelle 24

Berechnung der Formolyseprodukte
von 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat aus den
Ergebnissen der Formolyse Nr. 5.

Substanz	Mol-% Formolyse 5	Mol-% Formo- lyse 3 x 0.28	Differenz /0.72
Methylcyclohexen	3.7	1.0	3.7
1-Methylcyclohexanol	15.0	2.5	17.5
2- "	10.8	2.4	11.7
3- "	2.3	1.1	1.7
Cyclohexylmethanol	16.3	2.9	18.6

Tabelle 25

Flächen von Gaschromatogrammen
(willkür. Einheiten)

Substanz	Formolyse Nr.	
	6 (Flexol)	7 (Flexol)
1-Methylcyclohexen	10.9	--
1-Methylcyclohexanol	138.6	25.1
2- "	159.3	48.3
3- "	42.0	186.6

b) Die Chromatogramme der Formolysen 6 u. 7 ohne Äthyl-benzol

Die Flächen der Chromatogramme sind in Tab. 25 aufgeführt. Da sie ohne Eichsubstanz vermessen wurden, lassen sich aus ihnen nur relative Ausbeuten entnehmen. Wir erhalten diese, wenn wir die Flächen mit den Koeffizienten multiplizieren, durch die Molekulargewichte dividieren und die gefundenen Verhältnis-Zahlen in Prozent ausdrücken. Es ergeben sich dann die Werte der Tab. 12.

Literaturverzeichnis

1. W.A.BRONNER u. C.J.COLLINS, J.Amer.Chem.Soc. 75, 5372 [1953]
C.J.COLLINS u. W.A.BRONNER, ebenda 75, 5379 [1953]
C.J.COLLINS u. W.A.BRONNER, ebenda 77, 92 [1955]
W.A.BRONNER u. C.J.COLLINS, ebenda 77, 99 [1955]
2. S.WINSTEIN u. R.E.BUCKLES, ebenda 64, 2780 [1942]
3. D.J.CRAM, ebenda 71, 3863 [1949]
4. A.STREITWIESER, Chem.Reviews 56, 571 [1956]
5. S.WINSTEIN, E.GRUNWALD u. L.L.INGRAHAN,
J.Amer.Chem.Soc. 70, 821 [1948]
6. E.LINNEMANN, Liebigs Ann.Chem. 162, 12 [1872]
7. S.WINSTEIN u. J.TAKAHASHI, Tetrah. 2, 316 [1958]
8. D.J.CRAM u. J.TADANIER, J.Amer.chem.Soc. 81, 2737 [1959]
9. J.D.ROBERTS, W.BENNET, R.E.MCMAHON u. E.W.HOLROYD,
ebenda 74, 4283 [1952]
10. C.J.COLLINS, W.A.BRONNER u. C.T.LESTER, ebenda 81, 466 [1959]
11. S.WINSTEIN, B.K.MORSE, E.GRUNWALD, H.W.JONES, D.TRIFAN u.
H.MARSHALL, ebenda 74, 1127 [1952]
12. S.WINSTEIN u. N.J.HOLNESS, ebenda 77, 5562 [1955]
13. G.B.SEIDL, Dissertation München [1957]
14. L.RUZICKA, P.BARMAN u. V.PRELOG, Helv.chim.acta 34, 401 [1951]
15. W.E.VAN HEYNINGEN, D.RITTENBERG u. R.SCHWENHEIMER,
J.biol.Chemistry, 125, 495 [1938]
16. L.D.C.BOK u. K.H.GEIB, Z.physik.Chem. Abt.A, 183, 353 [1938]
17. M.E.ISABELLE u. L.C.LEITCH, Canad. J.Chem. 36, 440 [1958]
18. S.WINSTEIN u. H.H.MARSHALL, J.Amer.Chem.Soc. 74, 1120 [1952]
19. K.HISLOV, S.BORČIĆ u. V.PRELOG, Helv.chim.acta 40, 2477 [1957]
20. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen & Co
Ltd., London
21. A.C.COPE, D.AMBROS, E.CIGANEC, C.F.HOWELL u. Z.SACURA
J.Amer.Chem.Soc. 82, 1750 [1960]
22. E.L.PURLEE u. R.W.TAFT, ebenda 78, 5807 [1956]
L.G.CHANNEL u. R.W.TAFT, ebenda 78, 5812 [1956]
s.a. J.MANASSEN u. F.S.KLEIN, J.Chem.Soc. (London) 1960, 4203
23. H.GILMAN u. W.E.CATLIN, Org.Syntheses I, 188
24. J.REINERTSHOFER, Dissertation Tübingen [1951]

25. S. SWANN, R. OEHLER u. R. J. BUSSWELL, Org. Syntheses II, 276 (Note 2)
26. V. PRELOG, L. FRENKIEL, M. KOBELT u. P. BARMAN,
Helv. chim. acta 30, 1741 [1947]
V. PRELOG, K. SCHENKER u. H. H. GUENTHARD,
ebenda 35, 1598 [1952]
27. L. ZIRNGIBL, Dissertation, Univ. München [1957]
28. H. GILMAN u. R. H. KIRBY, Org. Syntheses I, 361 (Note 10)
29. H. S. KESTON, D. RITTENBERG u. R. SCHOENHEIMER,
J. biol. Chemistry 122, 227, [1937]
30. C. W. SMITH u. D. G. NORTON, Org. Syntheses 33, 29
31. H. KOCH u. W. HAAF, Angew. Chem. 70, 311 [1958]
32. M. YANAGITA, S. INAYAMA u. R. KITAGAWA, J. org. Chemistry
21, 612 [1956]
33. C. J. ALBISETTI, N. G. FISHER, M. J. HOGSED u. R. M. JOYCE
J. Amer. Chem. Soc. 78, 3637 [1956]
34. J. H. BOYER u. F. C. CANTER, ebenda 77, 3287 [1955]
35. R. T. ARNOLD, G. G. SMITH u. R. M. DODSON, J. org. Chemistry
15, 1256 [1950]
36. W. HUECKEL u. K. HAGENGUTH, Chem. Ber. 64, 2892 [1931]
37. L. T. SANDDORN, Org. Syntheses I, 340
38. D. S. NOYCE u. D. B. DENNEY, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5743 [1950]
39. R. J. WICKER, J. chem. Soc. (London) 1956, 2165
40. W. GUENDER, unveröffentlicht

Zusammenfassung

Orientierende Versuche G. SEIDLs hatten gezeigt, dass die Formolysen-Geschwindigkeit von Cyclooctylmethyl-tosylat grösser ist als die von Cyclohexylmethyl-tosylat. Um diese Messreihe zu erweitern, wurde Cyclohexylmethyl-, Cycloheptylmethyl-, Cyclooctylmethyl-, Cyclodecylmethyl- und Cyclopentadecylmethyl-tosylat dargestellt und die Formolysen-Geschwindigkeit sowie die Aktivierungsparameter gemessen.

Die RG-Konstante weist im Gebiet mittlerer Ringe ein Maximum auf, die Aktivierungsenergie durchläuft ein flaches Minimum. Dieser Sachverhalt wird wie folgt gedeutet: Die konformative Spannung, die bei Ringen mittlerer Grösse auftritt, wird durch Erniedrigung der Zahl der Liganden vermindert. Die Tosylat-Gruppe übt im mittleren Ringgebiet einen grösseren Orthoeffekt aus als im gewöhnlichen, so dass die Lösung der störenden Wechselwirkung die Ionisation begünstigt. Ausserdem wird das Wasserstoffatom am Ring-C-Atom 1 aus dem Bereich des Kohlenstoffringes gedrückt. Bei der Abwanderung an das benachbarte C-Atom kann dieser Wasserstoff auf dem Wege der Nachbargruppenhilfe die Ablösung der Tosylat-Gruppe erleichtern.

1'-d-Cyclohexylmethyl- und 1'-d-Cyclooctylmethyl-tosylat wurden dargestellt. Der kinetische Isotopie-Effekt der Formolyse liegt ausserhalb des Bereichs sekundärer Isotopie-Effekte und nimmt vom Sechs- zum Achtring hin ab. Überlegungen zum Isotopie-Effekt bei H-verbrückten Übergangszuständen deuten darauf hin, dass dieser umso kleiner ist, je ausgeprägter die Nachbargruppenhilfe durch das Wasserstoffatom ist.

Die Analyse der Formolysen-Produkte von Cyclohexylmethyl-tosylat ergab neben erwartetem 1-Methylcyclohexen, 1-Methylcyclohexanol und Cyclohexylmethanol noch 2- und 3-Methylcyclohexanol. Durch Behandlung von Methylcyclohexen mit Ameisensäure wurde nachgewiesen, dass diese Alkohole keine Primärprodukte der Formolyse sind. Aus 1-Methylcyclohexen ging mit Ameisensäure kein Cyclohexylmethanol hervor. Dass letzterer Alkohol und 1-Methylcyclohexanol als Ester bei der Formolyse des Cyclohexylmethyl-tosylats auf unabhängigen Simultanwegen gebildet wurden, wurde durch die quantitative Analyse der Formolysen-Produkte von 1'-d-Cyclohexylmethyl-tosylat nachgewiesen; der Anteil an nicht umgelagertem Alkohol ist wesentlich grösser, weil die Reaktion mit H-Wanderung infolge des hohen kinetischen Isotopie-Effektes verlangsamt ist.

Für eine H-verbrückte Zwischenstufe ergeben sich somit keinerlei Anhaltspunkte. Die Versuchsergebnisse würden beweisen, dass die Öffnung des Brückenringes nur zum 1-Methyl-cyclohexanol hin erfolgt, was bedeutet, dass eine solche Zwischenstufe sich der Nachweisbarkeit entziehen würde.

Lebenslauf

Ich wurde am 26. September 1931 als Sohn des Chemikers und damaligen Betriebsleiters Dr. Otto Albert Reinsch und seiner Ehefrau Erika, geb. Hübner, in Chemnitz geboren. Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Heilbronn/Neckar, Stuttgart und Breslau, ab 1941 die Heilig-Geist-Schule zu Breslau, ab 1943 die Oberschule zu Glogau und ab 1946 die Oberrealschule in Bayreuth, wo ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Daran schlossen sich ein Jahr kaufmännische Praxis und ein halbes Jahr Praktikantenzeit im Hüttenwerk Rheinhausen an. Im Sommersemester 1952 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, wo ich im Wintersemester 1954 die Diplomvorprüfung und im Sommersemester 1958 die Diplomhauptprüfung ablegte. Im Anschluss daran begann ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen die vorliegende Arbeit, die im März 1961 abgeschlossen wurde. Im Mai 1960 heiratete ich die damalige Kandidatin der Pharmazie Renate Mauerer, Tochter des Dipl. Ing. Heinrich Mauerer und seiner Ehefrau Else.

